

JAN 19 1927

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

47. Band, 1. und 2. Heft

(Ausgegeben am 29. September 1926)

Wien 1926

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Kailan A. und Schroth J. , Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz- und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart	1
Dworzak R. , Beiträge zum Studium der Esterkondensation, beziehungsweise des Austausches funktioneller Gruppen unter dem Einfluß von Aluminium-äthylat	11
Skrabal A. und Hugetz A. M. , Über den Einfluß der Alkoholkomponente auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Essigsäureester	17
Skrabal A. und Zlatewa M. , Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Tetracetyl-pentaerythrits	39
Gebauer-Fülneegg E. und Riesz E. , Über Chinonschwefelimine	57
Kailan A. und Schroth J. , Über die Veresterung der Malonsäure durch glyzerinische Salzsäure	63

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Hölzl F.**, Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. I. Mitteilung.
- Müller R., Griengl F. und Mollang J.**, Zur Elektrochemie nicht wässriger Lösungen. VII. Mitteilung. Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens. (Mit 14 Textfiguren.)
- Zellner J.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XII. Zur Chemie der Rinden,
- Klapholz R. und Zellner J.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XIII. *Oenothera biennis* L.
- Pollak J. und Gebauer-Fülneegg E.**, Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. III. Mitteilung.
- Gebauer-Fülneegg E. und Riesenfeld F.**, Studien über Arylsulfochloride. (Mit 1 Textfigur.)
- Kohn M. und Dömötör G.**, Das Verhalten der Pentahalogphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol. XX. Mitteilung über Bromphenole. (Mit 7 Textfiguren.)
- Dischendorfer O. und Grillmayer H.**, Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. III. Mitteilung. Über das Betulin (II).
- Kremann R. und Tröstek A.**, Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVII. Mitteilung. Versuche zur Elektrolyse des Zinks mit Blei und Kadmium und des Antimons mit Blei und Wismut sowie des Kadmiums mit Blei und Wismut.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz- und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart

Von

Anton Kailan und Josef Schroth

(Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

L. Pessel¹ beobachtete im Verlaufe seiner Untersuchung über die Hydratation der Meta- und Pyrophosphorsäure bei seinen mit Salzsäure versetzten Pyrophosphorsäurelösungen nach dem Kochen, also nach anscheinend völliger Umwandlung der Pyrophosphorsäure in die Orthophosphorsäure, bei drei von sieben Versuchen ein kleineres, bei zwei weiteren ein nur wenig größeres elektrisches Leitvermögen als der in der Lösung vorhandenen Salzsäure allein entsprochen hätte. Dagegen zeigten die durch Hydratation von Salzsäure-Metaphosphorsäuregemischen entstandenen Salzsäure-Orthophosphorsäurelösungen diese Erscheinung nicht.

L. Pessel schloß daraus, daß die beiden unter den genannten Bedingungen aus Meta-, beziehungsweise Pyrophosphorsäure entstandenen Salzsäure-Orthophosphorsäurelösungen nicht gleich sein, nämlich aus Gemischen von Salzsäure und Orthophosphorsäure bestehen könnten und nahm an, daß zwischen der Pyrophosphorsäure² und der Salzsäure eine schwächer als die letztere dissoziierte Verbindung zustande käme.

Zur Aufklärung dieser auffallenden Erscheinung wurden nun die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.³

Um eine wohldefinierte Substanz zu haben, stellte L. Pessel die Pyrophosphorsäure auf folgende Weise dar: chemisch reines, Kahlbaum'sches $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Glühen in Natriumpyrophosphat übergeführt, die heiße Lösung des letzteren unter ständigem Umrühren in dünnem Strahle in eine heiße, konzentrierte Bleiacetatlösung gegossen, der entstandene milchweiße, amorphe Niederschlag von Bleipyrophosphat abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen, hierauf mit Wasser zu einem mäßig dicken Brei angerührt und schließlich unter häufigem Umrühren durch Schwefelwasserstoff in $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und PbS zerlegt. Nach dem Absaugen des Bleisulfidniederschlages wurde das klare Filtrat bei Zimmertemperatur im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet.

¹ Monatshefte für Chemie, 43, 601 (1922).

² Oder vielleicht richtiger der aus Pyrophosphorsäure entstandenen Orthophosphorsäure.

³ Sie wurden von Josef Schroth ausgeführt.

Bei der Analyse der erhaltenen weißen, körnigen, sehr hygroskopischen Substanz fand L. Pessel 79·80% Pyrophosphorsäure, der Rest war Orthophosphorsäure.

Der Schmelzpunkt lag um 70° C.

Auf demselben Wege wurde zunächst auch in vorliegender Arbeit die Pyrophosphorsäure dargestellt. Bei der Fällung des Bleipyrophosphates wurde die heiße $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung tropfenweise unter Umrühren mit der Turbine zur heißen konzentrierten Bleiacetatlösung zugegeben und der gefällte amorphe Niederschlag in viel heißem Wasser suspendiert, abgenutscht und diese Operation sechsmal wiederholt.

Das Eindunsten im Vakuum wurde nicht über konzentrierter Schwefelsäure, sondern über Chlorkalzium und Ätzkali vorgenommen. Trotz aller Bemühungen, einen etwaigen Krystallisationsverzug aufzuheben, wurde erst nach etwa zwei bis drei Wochen eine weiße, strahlige Masse erhalten, die einen sehr unscharfen, jedenfalls aber unter 60° C. liegenden Schmelzpunkt hatte.

Die Analyse dieses Produktes ergab: 86·1% Ortho- und Pyrophosphorsäure, 13·6% Na-Salz (als Natriumphosphat gerechnet), 0·2% Pb-Salz (als Bleiphosphat gerechnet).¹ Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen jenes Produktes, das die geringste Verunreinigung an Na-Salz aufwies. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgte auf gravimetrischem Wege und durch Titration nach der Maly'schen Methode.

Es war nun von Interesse, das Leitvermögen dieser Substanz, obwohl sie durchaus kein einheitliches Produkt war, zu messen, um die gefundenen α -Werte mit den diesbezüglichen Zahlen von L. Pessel vergleichen und einen Schluß auf die Reinheit der von ihm verwendeten Säure ziehen zu können. Die Messungen wurden bei 25° C. vorgenommen. Die Temperatur schwankte um 0·02°.

Die Werte für die gemessenen Leitfähigkeiten sind in den Versuchen 6 und 13, beziehungsweise mit Salzsäurezusatz in den Versuchen 7 und 14 der Tabelle 1 wiedergegeben.

Auch wurden Lösungen, die nach vollständiger Hydratation an Orthophosphorsäure und Schwefelsäure zirka 1/10 n waren, in den gleichen Verdünnungen wie obige Lösungen bezüglich ihres Leitvermögens untersucht. Die betreffenden Werte finden sich bei Nr. 8 der Tabelle 1. In beiden Fällen sind, wie ein Vergleich zeigt, die Leitfähigkeiten der Lösungen bei größerer Konzentration kleiner, bei geringerer gleich oder nur etwas größer als der darin enthaltenen Salz-, beziehungsweise Schwefelsäure allein entsprechen würde.

Vergleichshalber wurden auch Gemische von Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure und Orthophosphorsäure, die durch Auflösen von P_2O_5 in Wasser und Kochen erhalten worden war,

¹ Nach Umrechnung auf vollständige Hydratisierung der zu Beginn der Analyse noch vorhandenen Pyrophosphorsäure erhält man unter der Annahme, daß das Verhältnis zwischen letzterer und der Orthophosphorsäure im Mittel das gleiche war wie bei der Analyse der nach der weiter unten mitgeteilten Methode aus dem Bleisalz hergestellten Pyrophosphorsäure, 86·30% H_3PO_4 , 13·50% Na_3PO_4 und 0·20% $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

in annähernd gleichen Konzentrationen gemessen; die gefundenen Werte zeigen die Versuche Nr. 4 und 5 der Tabelle 1. Sie liegen, wie zu erwarten war, zwischen den für reine Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure und der Summe der für diese und reine Phosphorsäure erhaltenen.

Wie ein Vergleich von Nr. 6 und 13 mit Nr. 3 und 9 zeigt, weist auch ohne Zusatz von Salzsäure die Orthophosphorsäure, die aus der nach der Pessel'schen Methode hergestellten Pyrophosphorsäure gewonnen ist, ein zu geringes Leitvermögen auf.

Es liegt daher nahe, die von L. Pessel beobachtete abnorm geringe Leitfähigkeit auf die Verunreinigungen seiner Pyrophosphorsäure mit Natriumpyrophosphat, beziehungsweise nach dem Kochen mit Salzsäure, mit Natriumphosphat und Natriumchlorid zurückzuführen.

Denn da die in Form von Natriumpyro-, beziehungsweise Orthophosphat in die Salzsäurelösung gebrachten Pyro-, beziehungsweise Orthophosphorsäureanionen sich teilweise mit den vorhandenen Wasserstoffionen zu nicht dissoziierter Pyro-, beziehungsweise Orthophosphorsäure vereinigen müssen, wird das Leitvermögen unter bestimmten Bedingungen sogar noch unter das der ursprünglich vorhandenen Salzsäure fallen können, insbesondere dann, wenn wie bei Pessel die Messungen erst nach dem Kochen mit Salzsäure, also nach dem mehr oder weniger vollständigem Überführen der Pyrosäure in die schwächere Orthosäure, ausgeführt wurden.

Im folgenden (Tab. 2) ist nun für die Salzsäure-Phosphorsäuremischungen der ersten drei Verdünnungen der Versuche 7 und 14 der Tab. 1, wo also nach der Pessel'schen Methode hergestellte Pyrophosphorsäure benützt worden war, das spezifische Leitvermögen (κ) berechnet, um zu sehen, ob sich tatsächlich das auffallend kleine Leitvermögen durch die analytisch bestimmte Verunreinigung mit Natriumphosphat erklären läßt.

Dabei wurde nur die Zurückdrängung der Ionisation der Phosphorsäure durch die Salzsäure, nicht aber die geringfügige der letzteren durch die erstere berücksichtigt. Die Phosphorsäure wurde als einbasische Säure gerechnet und dabei die von Abbot und Bray¹ für die erste Stufe angegebene Dissoziationskonstante 0.011 benützt und der Wert 380 für ihr molares Grenzleitvermögen.²

Die Dissoziation der Salzsäure wurde aus den Leitfähigkeitsangaben von Bray und Hunt mit dem Werte 425.7^3 für das

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 31, 729 (1909).

² Abbot und Bray finden bei 18° für H_2PO_4' $\lambda_\infty = 26.4$, was für 25° etwa 30 entspricht.

³ Nach Ch. A. Kraus und H. C. Parker, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 2429 (1922).

Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung bei 25° C. berechnet, also unter der Annahme einer von der Verdünnung unabhängigen Ionenbeweglichkeit.¹

Bezeichnen c_1 , beziehungsweise c_2 die Konzentrationen der ursprünglich, beziehungsweise der nach Zusatz der natriumphosphathaltigen Phosphorsäure vorhandenen Salzsäure, p_1 , beziehungsweise p_2 die der Phosphorsäure in Molen, m die Natriumäquivalente pro Liter, so wird unter Berücksichtigung der obigen Analyse, die einen Natriumphosphatgehalt von etwa 14% ergeben hatte,

$$c_2 = c_1 - m,$$

$$p_2 = p_1 + \frac{m}{3}$$

und

$$m = \frac{3.14 \text{ H}_3\text{PO}_4}{86 \text{ Na}_3\text{PO}_4} p_1$$

Die Gesamtkonzentration des Chlornatriums ist dabei gleich der der Natriumäquivalente gesetzt, was annähernd zutrifft.

In der Tabelle 2 sind noch die nach der klassischen Theorie unter den oben erwähnten Vernachlässigungen berechneten Dissoziationsgrade angegeben, und zwar unter α die der Salzsäure und des Chlornatriums, unter α_p die der (einbasisch gerechneten) Phosphorsäure. Das gesamte daraus sich ergebende spezifische Leitvermögen findet sich unter κ berechnet, das gemessene unter κ gefunden.

Die Unterschiede zwischen den gefundenen und den so berechneten Werten sind, wie man aus Tabelle 2 entnimmt, teilweise nicht größer als bei dem weiter unten zu besprechenden Versuch Nr. 10, wo salzfreie Phosphorsäure verwendet wurde.

Vergleicht man übrigens die für das Leitvermögen der nicht mit Salz- oder Schwefelsäure vermischten Phosphorsäurelösungen verschiedener Herstellungsart gefundenen Werte mit den aus den Ostwald'schen Versuchen berechneten, so findet man das Leitvermögen jener Lösungen, die aus nach dem Pessel'schen Verfahren hergestellter Pyrophosphorsäure bereitet worden waren (Nr. 6 und 13 der Tabelle 1) durchwegs erheblich zu klein, worauf schon weiter oben hingewiesen worden ist, während die Übereinstimmung bei den Lösungen von auf andere Art

¹ Nimmt man mit Bjerrum für HCl und NaCl schon bei diesen Verdünnungen praktisch vollständige Dissoziation an, so ändern sich die von diesen beiden Stoffen herrührenden Anteile am spezifischen Leitvermögen nicht, da ja dann die Ionenbeweglichkeiten im gleichen Verhältnis kleiner wie die Dissoziationsgrade größer würden. Dagegen würde der von der Phosphorsäure herrührende Anteil, falls man mit der gleichen Dissoziationskonstante rechnet, wegen der stärkeren Zurückdrängung ihrer Dissoziation und der gleichzeitigen Abnahme der Ionenbeweglichkeit etwas kleiner, z. B. bei der größten Konzentration von Versuch Nr. 7 der Tab. 2 2.18 gegen 2.50. Das gesamte berechnete spezifische Leitvermögen wird dann dort 32.04 gegen 32.36 und den gefundenen Wert 31.27. Der Unterschied kommt also nicht in Betracht.

Tabelle 1.

Nr.	Spezifisches Leitvermögen	κ 10 ³	"	κ 10 ³	"	κ 10 ³	"	κ 10 ³	"
	Äquivalente pro Liter		"		"		"		"
1	Salzsäure.....	33.5	0.0855	0.0428	17.1	0.0214	8.79	0.0107	4.50
2	Schwefelsäure.....	26.9	0.1095	0.0547	14.7	0.0274	8.06	0.0137	4.47
3	Phosphorsäure (aus P ₂ O ₅).....	6.16	0.1322	0.0661	3.89	0.0331	2.41	0.0165	1.45
4	Phosphorsäure wie bei Nr. 3.... Salzsäure » » Nr. 1....	35.59	0.1322 0.0855	0.0661 0.0428	18.73	0.0331 0.0214	9.93	0.0165 0.0107	5.37
5	Phosphorsäure wie bei Nr. 3.... Schwefelsäure » » Nr. 2....	28.80	0.1322 0.1095	0.0661 0.0547	16.14	0.0331 0.0274	9.08	0.0165 0.0137	5.19
6	Phosphorsäure (aus Pb ₂ P ₂ O ₇) ...	4.89	0.1377	0.0688	3.19	0.0344	2.03	0.0172	1.28
7	Phosphorsäure wie bei Nr. 6.... Salzsäure » » Nr. 1....	31.27	0.1377 0.0855	0.0688 0.0428	16.78	0.0344 0.0214	8.82	0.0172 0.0107	4.93
8	Phosphorsäure wie bei Nr. 6.... Schwefelsäure » » Nr. 2....	26.31	0.1377 0.1095	0.0688 0.0547	14.73	0.0344 0.0274	8.55	0.0172 0.0137	4.90

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Spezifisches Leitvermögen	κ 10 ³	"	κ 10 ³	"	κ 10 ³	"	κ 10 ³	"
	Äquivalente pro Liter		"		"		"		"
9	Phosphorsäure ($H_3PO_4 \leftrightarrow H_4P_2O_7$).	6.18	0.1377	0.0689	3.95	0.0344	2.74	0.0172	1.48
10	Phosphorsäure wie bei Nr. 9.... Salzsäure » » Nr. 1....	35.57	0.1377 0.0855	0.0689 0.0428	18.53	0.0344 0.0214	9.91	0.0172 0.0107	5.35
11	Phosphorsäure wie bei Nr. 9.... Schwefelsäure » » Nr. 2....	28.86	0.1377 0.1095	0.0689 0.0547	16.19	0.0344 0.0274	9.19	0.0172 0.0137	5.20
12	Salzsäure.....	36.92	0.0950	0.0475	18.95	0.0238	9.73	0.0119	4.99
13	Phosphorsäure (aus $Pb_2P_2O_7$) ...	4.05	0.1191	0.0596	2.60	0.0298	1.64	0.0149	0.988
14	Phosphorsäure wie bei Nr. 13... Salzsäure » » Nr. 12...	35.32	0.1191 0.0950	0.0596 0.0475	18.54	0.0298 0.0238	9.92	0.0149 0.0119	5.26
15	Phosphorsäure (aus $Pb_2P_2O_7$) ...	6.18	0.1363	0.0681	3.88	0.0340	2.40	0.0170	1.46
16	Phosphorsäure wie bei Nr. 15... Salzsäure » » Nr. 1...	35.55	0.1363 0.0855	0.0681 0.0428	18.70	0.0340 0.0214	9.93	0.0170 0.0107	5.36
17	Phosphorsäure wie bei Nr. 15... Schwefelsäure » » Nr. 2...	28.71	0.1363 0.1095	0.0681 0.0547	16.30	0.0340 0.0274	9.08	0.0170 0.0137	5.17

Tabelle 2.

Vers.- Tab. 1,		HCl		NaCl	H ₃ PO ₄		· 10 ³		
Nr.		$c_1 (c_2)$	α	m	$p_1 (p_2)$	α_p	gef.	ber.	ber. — gef.
7	{	(0·0721)	0·922	0·0134	(0·0504)	0·130	31·27	32·36	+ 1·09
		(0·03605)	0·941	0·0067	(0·0252)	0·218	16·78	17·37	+ 0·59
		(0·01803)	0·954	0·00335	(0·0126)	0·338	8·82	9·38	+ 0·56
10	{	0·0855	0·922	—	0·0459	0·115	35·57	35·57	+ 0·00
		0·04275	0·941	—	0·02295	0·197	18·53	18·84	+ 0·31
		0·02138	0·954	—	0·01148	0·314	9·91	10·05	+ 0·14
14	{	(0·0834)	0·919	0·0116	(0·0436)	0·095	35·32	35·94	+ 0·62
		(0·0417)	0·939	0·0058	(0·0218)	0·167	18·95	19·03	— 0·08
		(0·0209)	0·953	0·0029	(0·0109)	0·273	9·73	10·13	+ 0·40

hergestellter Phosphorsäure (Nr. 3, 9, 15 der Tabelle 1) eine recht befriedigende ist. Durch die Annahme einer auf Na₃PO₄ berechneten Verunreinigung von etwa 14% bei der nach der Pessel'schen Methode hergestellten Pyrophosphorsäure kommt man auch hier ebenso wie bei den Gemischen mit Salzsäure zu einer ausreichenden Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der aus den Dissoziationsgesetzen berechneten Leitfähigkeit.

Es läßt sich somit das auffallend kleine Leitvermögen in Gemischen von Salzsäure und nach der Pessel'schen Methode aus Pyrophosphorsäure hergestellter Orthophosphorsäure schon nach den bisherigen Ergebnissen mit aller Wahrscheinlichkeit durch eine Verunreinigung mit Natriumsalz erklären.

Zum weiteren Beweise dafür wurde Pyrophosphorsäure auf einem anderen Wege bereitet und nach Zusatz von Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure nach völliger Hydratisierung ihre Leitfähigkeit in den gleichen Verdünnungen wie bei den bereits besprochenen Versuchen gemessen. Reinste Kahlbaum'sche (85·07-prozentige) Orthophosphorsäure wurde auf einem Platinblech etwa 36 Stunden auf 255° C. erhitzt. Die erhaltene Substanz bestand, wie durch Titration festgestellt wurde, zu 32·26% aus Pyrophosphorsäure, der Rest war Orthophosphorsäure. Metaphosphorsäure war durch das Erhitzen noch nicht entstanden, wie Prüfung mit Eiweißlösung ergab.

Nebenbei sei bemerkt, daß Platin bei der angegebenen Temperatur von der Phosphorsäure etwas angegriffen wurde; es wurde daher versucht, das Erhitzen in einer Quarzschale vorzunehmen, diese wurde aber sehr stark angegriffen.

Das Leitvermögen der aus dieser Pyrophosphorsäure durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 110° mit Salzsäure erhaltenen Orthophosphorsäure-Salzsäurelösungen (Nr. 10 der Tab. 1) stimmte

bei annähernd gleichen Konzentrationen ganz gut mit dem der aus P_2O_5 bereiteten Lösungen (Nr. 4 der Tab. 1) überein und ferner auch, wie ein Vergleich zwischen den $\%$ ber. und $\%$ gef. der der Tab. 2 zeigt, mit dem wie oben ausgeführt berechneten.

Da nunmehr mit großer Wahrscheinlichkeit die von L. Pessel gefundenen zu geringen Leitfähigkeiten seiner Lösungen auf einen entsprechenden Gehalt an Natriumphosphat zurückzuführen waren, lag es nahe, die von ihm benützte Darstellungsweise der Pyrophosphorsäure so zu verbessern, daß eine Okklusion von $Na_4P_2O_7$ durch $Pb_2P_2O_7$ möglichst vermieden wurde. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Fällung durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Natriumpyrophosphatlösung zur verdünnten Bleiacetat-lösung, im übrigen aber wie schon eingangs beschrieben, vorgenommen wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Präparate ergab 89·0% Orthophosphorsäure, 9·23% Pyrophosphorsäure (der größte Teil der Pyrophosphorsäure hatte sich bis zum Beginn der Analyse schon hydratisiert), 2·0% Na-Salz (als Na_3PO_4 gerechnet) und 0·23% Bleisalz [als $Pb_3(PO_4)_2$ gerechnet].¹

Das Leitvermögen der aus diesem Produkte durch vierstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 115° erhaltenen Orthophosphorsäure-Salzsäurelösungen stimmt, wie ein Vergleich der Versuche Nr. 16 und 4 der Tab. 1 zeigt, innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit dem Leitvermögen von Orthophosphorsäure-Salzsäurelösungen überein, bei denen erstere Säure aus Phosphor-pentoxyd gewonnen worden war.

Es war nun noch die Frage zu entscheiden, ob sich durch eine Verunreinigung der von Pessel benützten Pyrophosphorsäurepräparate mit etwa 14% Salz auch die von ihm beobachteten Abweichungen erklären ließen.

Zu diesem Zwecke wurden für jene Versuche, bei denen Pessel Pyrophosphorsäure mit Salzsäure als Katalysator hydratisiert und gleichzeitig Leitfähigkeitsbestimmungen vorgenommen hatte, die bei obiger Annahme vorhandenen Natriumäquivalente berechnet; sie finden sich unter m in der Tabelle 3 angegeben.

Unter c_1 und p_1 sind die Salzsäure- und die Orthophosphorsäurekonzentrationen in Molen pro Liter angeführt, die nach vollständiger Hydratisierung bei Abwesenheit jeder Verunreinigung mit Salz sich ergeben hätten. Die unter der Annahme einer solchen Verunreinigung vorhandenen Salz- und Phosphorsäuremengen c_2 und p_2 sind in der Tabelle weggelassen, da sie sich, wie bemerkt, aus

c_1, p_1 und m zu $c_2 = c_1 - m$ und $p_2 = p_1 + \frac{m}{3}$ leicht berechnen lassen.

Ferner sind in der Tabelle noch die mittleren Wasserstoffionenkonzentrationen (H_m^+)² angegeben, wie sie sich aus den von Pessel mitgeteilten mittleren Pyro- und Orthophosphorsäurekonzentrationen unter Berücksichtigung der Zurückdrängung

¹ Auf vollständige Hydratisierung der zu Beginn der Analyse noch vorhandenen Pyrophosphorsäure und 100% umgerechnet, würde man 97·80% H_3PO_4 , 1·97% Na_3PO_4 und 0·23% $Pb_3(PO_4)_2$ erhalten.

² Wie oben berechnet aus dem Leitvermögen unter der Annahme einer von der Konzentration unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit.

der Dissoziation nach der ersten Stufe der Pyrosäure durch die Salzsäure und nach der zweiten Stufe der ersteren und der ersten Stufe der Orthosäure durch die Salzsäure und durch die Dissoziation der Pyrosäure nach der ersten Stufe berechnen lassen, wobei die weiteren Zerfallsstufen der genannten Säuren vernachlässigt wurden.

Dabei wurden die von Abbott und Bray¹ für die erste, beziehungsweise zweite Stufe der Pyrosäure gefundenen Dissoziationskonstanten 0·14, beziehungsweise 0·011 benützt. Die so erhaltenen Zahlen sind um etwa 100/0 niedriger als die von Pessel angegebenen, da letzterer die geringe Zurückdrängung der Dissoziation nach der ersten Stufe der Pyrosäure durch die Salzsäure vernachlässigte. Unter $H_{m_2}^+$ sind die entsprechenden Werte für die salzhaltigen Lösungen angeführt.

Schließlich sind unter κ_{c_1} und κ ber. I das auf die in den Lösungen, falls sie salzfrei gewesen wären, enthaltene Salzsäure allein entfallende und das gesamte berechnete Leitvermögen nach vollständiger Hydratisierung angegeben, unter κ ber. II die entsprechenden Werte für die wie oben erwähnt verunreinigte Lösung und unter κ gef. die von Pessel ermittelten Zahlen.

Tabelle 3.

Pessel's Tab. Nr.	23 e	20 d	27 f	24 e	21 d	25 e	28 f
$H_{m_1}^+$	0·0757	0·0904	0·1116	0·1068	0·1967	0·2128	0·2167
$H_{m_2}^+$	0·0563	0·0798	0·0766	0·0848	0·1857	0·1985	0·1908
c_1	0·0461	0·0905	0·0903	0·0919	0·2165	0·2241	0·2167
p_1	0·1238	0·0490	0·1994	0·1178	0·0486	0·1144	0·2140
m	0·0361	0·0143	0·0582	0·0344	0·0142	0·0334	0·0625
103 {	κ_{c_1}	18·4	35·4	35·4	36·0	80·3	85·0
	κ gef.	20·1	39·1	36·4	32·0	84·1	75·0
	ber. I	25·5	37·5	42·7	40·6	81·2	87·2
	κ ber. I - κ gef.	+5·4	-1·6	+6·3	+8·6	-2·9	+12·2
	κ ber. II	14·6	34·1	31·8	33·2	79·5	78·7
	κ ber. II - κ gef.	-5·5	-5·0	-4·6	+1·2	-5·4	+3·7

Wie man aus obiger Tabelle entnimmt, sind bei fünf von den sieben Versuchen die von Pessel gefundenen Leitfähigkeiten kleiner als die unter der Annahme, daß seine Präparate vollkommen salzfrei waren, berechneten (κ ber. I), bei zwei (20 d und 21 d) dagegen größer. Letzteres kann wohl nur so erklärt werden, daß in diesen beiden Fällen im Zeitpunkte der Leitfähigkeitsmessung noch nicht alle Pyro- in Orthosäure übergeführt war. Dagegen ist bei den übrigen fünf Versuchen die von Pessel gefundene Leitfähigkeit in drei Fällen größer und in zwei Fällen kleiner als die unter der Annahme berechnete, daß die von ihm benützten Pyrophosphorsäurepräparate mit der gleichen Menge Natriumphosphat verunreinigt waren wie im Durchschnitt die nach seiner Vorschrift von dem einen von uns hergestellten. Nimmt man an, daß bei diesen fünf Versuchen im Moment der Leitfähigkeitsmessung schon praktisch vollständige Hydratisierung eingetreten war, so müssen, wie aus einem Vergleich der gefundenen (κ gef.) mit den

¹ l. c.

unter der einen und der anderen Annahme berechneten Leitfähigkeiten (κ ber. I und κ ber. II) hervorgeht, die bei Nr. 23 *e*, 27 *f* und 28 *f* benützten Präparate nur etwa halb so stark, die bei 24 *e*, beziehungsweise 25 *e* verwendeten etwas, beziehungsweise erheblich stärker salzhaltig gewesen seien als die hier nach der Pessel'schen Vorschrift hergestellten durchschnittlich gewesen sind.

Jedenfalls lassen sich also auch die von Pessel beobachteten Abweichungen durch die Annahme einer ungefähr ebenso großen Verunreinigung mit Salz, wie sie hier beobachtet worden ist, erklären und es wird somit die von Pessel geäußerte Vermutung des Entstehens einer verhältnismäßig wenig dissoziierten Verbindung gegenstandslos.

Eine Überprüfung der Pessel'schen Werte für die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure mit Salzsäure mit nach obiger Methode hergestellter praktisch salzfreier Pyrophosphorsäure ergab keine die hier aus den schon von Pessel angeführten Gründen besonders starken Schwankungen der »Konstanten« überschreitenden Abweichungen.

Zusammenfassung.

Das auffallend geringe Leitvermögen, das L. Pessel bei gemeinsamen Lösungen von Salzsäure oder Schwefelsäure und solcher Orthophosphorsäure beobachtet hatte, die aus über das Bleisalz gewonnener Pyrophosphorsäure hergestellt worden war, ist durch die Verunreinigung mit Phosphaten zu erklären, welche die nach seiner Vorschrift bereitete Pyrophosphorsäure stets zeigt.

Das beobachtete Leitvermögen stimmt mit dem unter Berücksichtigung des durch die Analyse festgestellten Natriumphosphatgehaltes mit Hilfe der Dissoziationsgesetze berechneten überein.

Durch Abänderung der Herstellungsart der Pyrophosphorsäure läßt sich ein Präparat gewinnen, das nur mehr eine so geringe Verunreinigung mit Salz aufweist, daß es nach vollständiger Hydratisierung in der gemeinsamen Lösung mit Salzsäure ein »normales« Leitvermögen zeigt, d. h. ein solches, wie es sich aus dem der reinen Säuren für sich und den Dissoziationsgesetzen berechnen läßt und wie es auch in gemeinsamen Lösungen von Salzsäure und solcher Orthophosphorsäure beobachtet wird, die entweder aus Phosphorpentoxyd dargestellt worden war oder aus Kahlbaum'scher Orthophosphorsäure, die durch Erhitzen vorübergehend teilweise in Pyrophosphorsäure übergeführt und dann wieder vollständig zur Orthosäure hydratisiert worden war.

Auf die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure übt die Verunreinigung mit Salz, welche die von Pessel benützten Präparate zeigten, keinen die möglichen Versuchsfehler übersteigenden Einfluß aus, denn die Pessel'schen Werte konnten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit bestätigt werden.

Beiträge zum Studium der Esterkondensation, beziehungsweise des Austausches funktioneller Gruppen unter dem Einfluß von Aluminiumäthylat

Von
Rudolf Dworzak

(Aus dem analytischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Die vor kurzer Zeit erschienene ausführliche Arbeit von H. Meerwein und R. Schmidt¹ veranlaßt mich, kurz über einige Untersuchungen zu berichten, die ich auf demselben Gebiete unternommen hatte. Es handelte sich mir um eine präparative Darstellungsmöglichkeit von Trichloräthylalkohol; die Umständlichkeit der früheren Darstellungsmethoden ist bekannt und so dachte ich daran, denselben vielleicht durch Verseifung des schon von Tischtschenko aus Chloral dargestellten Trichloressigsäuretrichloräthylesters,² wenn auch in maximal 50prozentiger Ausbeute, zu erhalten. Zu einem näheren Eingehen auf die Kondensation mit Aluminiumäthylat wurde ich auch angeregt durch am hiesigen Institute gemachte Erfahrungen über die Esterkondensation zweier Aldehydgruppen tragender Moleküle unter dem Einfluß metallorganischer Verbindungen in neutralem indifferentem Lösungsmittel, die auf noch frühere Zeit zurückreichen.³

In den im übrigen recht ausführlichen Arbeiten Tischtschenko's fehlen gerade bezüglich der Kondensation des Chlorals alle genaueren präparativen Angaben. Folgende Arbeitsweise erwies sich noch als die am besten geeignete:

50 g Chloral wurden in 100 cm³ wasserfreiem Benzol gelöst und ungefähr 5 g destilliertes Aluminiumäthylat zugefügt. Das Aluminiumäthylat ist in Benzol nur wenig löslich. Bald setzt aber unter leichter Erwärmung und schwacher Braunfärbung die Reaktion ein, in deren Verlauf das Aluminiumäthylat nun sichtlich in Lösung geht. Nach 2 bis 3 Stunden scheint die Reaktion im wesentlichen beendet, doch wurde zu ihrer Vervollständigung noch zwei Tage bei Zimmertemperatur unter gutem Verschuß aufbewahrt.

¹ A. 444, 221 (1925).

² Tischtschenko und Grigorjew; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38 482 bis 539 (C. 1906. II, 1554).

³ A. Franke und M. Kohn M. 25, 865 ff. (1904).

Es resultiert eine klare, schwachbraune Lösung, die in Wasser eingegossen wird. Durch Extraktion mit Äther im Schacherl-Apparat wurde das ausgeschiedene Öl vom Wasser und Aluminiumhydroxyd getrennt, die Ätherlösung getrocknet und ihr Rückstand nach Verdampfen des Äthers im Vakuum fraktioniert; hierbei zeigten sich stets noch erhebliche Mengen von unverändertem Chloral. Die aus 50 g maximal erhaltene Menge an Trichloressigsäuretrichloräthylester betrug 13.8 g; sein $Kp_{.10}$ wurde gefunden zu 109° ; Halogenbestimmung nach Liebig:

0.1898 g Substanz ergaben 0.5474 g AgCl;

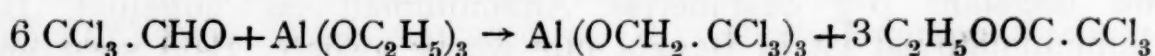
Daraus gef. Cl. 71.35%,

ber. für $C_4H_2O_2Cl_6$: 72.17%.

Daneben wurden stets auch beträchtliche Mengen des Äthylesters der Trichloressigsäure ($Kp_{.12} = 62^\circ$) gefunden. Mit der Möglichkeit seines Entstehens war nach den Angaben Tischtschenko's in anderen Fällen zu rechnen. Wurden geringere Mengen Aluminiumäthylat zur Kondensation verwendet, so sank zwar seine Menge, doch blieb dann mehr unverändertes Chloral, so daß sich die Ausbeuten an Trichloressigsäuretrichloräthylester auf diese Weise nicht verbessern ließen.

Es gelang, den so dargestellten Trichloressigsäuretrichloräthylester durch 24stündiges Stehen mit ungefähr 5 norm. wässriger Salzsäure, der etwas Alkohol zugesetzt war, zu verseifen. Die anfangs am Boden des Gefäßes befindliche Esterschicht war nach dieser Zeit verschwunden; nach vorsichtiger Neutralisation der überschüssigen Salzsäure durch Calciumkarbonat konnte — allerdings in schlechter Ausbeute — Trichloräthylalkohol isoliert werden.

Da sich auf diese Weise keine beträchtlichen Ausbeuten an Trichloräthylalkohol gewinnen ließen, beabsichtigte ich nun, durch Zugabe von viel Aluminiumäthylat einerseits eine möglichst vollständige Umsetzung des Chlorals herbeizuführen, andererseits ebendadurch die aus den vorstehenden Versuchen scheinbar zu folgernde Umesterung möglichst vollständig zu machen, also im Idealfalle folgender summarischen Gleichung nahezukommen:



und so den Trichloräthylalkohol direkt zu gewinnen.

Bei einer Kondensation, ausgeführt mit 9 g Aluminiumäthylat auf 50 g Chloral (ungefähr 1 $Al(OC_2H_5)_3$ auf 6 CCl_3CHO), ergab sich noch eine ziemlich schlechte Ausbeute an Trichloräthylalkohol. Als ich die doppelte Menge (18 g) Aluminiumäthylat auf 50 g Chloral einwirken ließ, wurde kein unverändertes Chloral mehr zurückgewonnen und es gelang bereits, 16.5 g Trichloräthylalkohol (= zirka 33% des angewandten Chlorals) zu erhalten. Die Nebenprodukte der Reaktion, namentlich eine viel zu geringe Menge an

Äthyl- und Trichloräthylester der Trichloressigsäure und der durch seinen Geruch erkennbare Acetaldehyd sowie der bei der Destillation gefundene Paraldehyd, zeigten aber, daß die Erhöhung der Ausbeute nicht nur auf eine Vervollständigung der Esterkondensation zurückzuführen war, sondern auch auf eine Reaktion, die letzten Endes einem Austausch der funktionellen Gruppen zwischen Chloral und dem im Aluminiumäthylat vorhandenen Äthylalkohol gleichkam. Die mir unterdessen bekannt gewordenen Arbeiten von A. Verley¹ über Einwirkung von Aluminiumäthylat bei Gegenwart eines großen Überschusses von Alkohol auf einige andere Aldehyde und auch Ketone, ließen sofort die Analogie mit obigem Versuchsergebnis, bei dem dieselbe Wirkung durch den Überschuß an Aluminiumäthylat im indifferenten Lösungsmittel erreicht wird, erkennen. Die nunmehr erschienene Arbeit von Meerwein und Schmidt (l. c.) erübrigt, auf weitere experimentelle Versuche im Falle des Chlorals einzugehen.

Was nun die theoretischen Grundlagen des ganzen Komplexes von Reaktionen, die bei Einwirkung von Aluminiumalkoholaten auf Aldehyde eintreten, betrifft, so hat bereits Verley (l. c.) in schematischer Weise die Vorgänge beim »Funktionsaustausch« skizziert; dieselbe Erklärung wird auch von Meerwein gegeben. Was den Mechanismus der Esterkondensation nach Tischtschenko anlangt, die, wie aus allen Versuchen hervorgeht, in nahem Zusammenhang mit obiger Reaktion stehen muß, macht nur Verley einige Annahmen, die wohl bereits die Möglichkeit des Zusammenhanges zwischen »Funktionsaustausch« und »Esterkondensation« durch gemeinsame Zwischenprodukte erkennen lassen, aber noch ein unvollkommenes Bild davon geben. Auf Grund aller nun vorliegenden experimentellen Ergebnisse erscheint mir die Annahme eines Reaktionsmechanismus, wie er im folgenden in allgemeinsten Form symbolisiert ist und den Zusammenhang zwischen »Funktionsaustausch« und allen daneben möglichen »Esterkondensationen« deutlich erkennen läßt, zweckmäßig. (Vgl. Beilage!)

Aus Aldehyd und Alkoholat bildet sich durch Aufrichten des Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe ein Anlagerungsprodukt.² In diesem scheint die das Metallatom tragende Gruppe in ihrer Bindung labil und in dem aus dem Formelbilde ersichtlichen Sinne wanderungsfähig, so daß man zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Additionsverbindungen (I und II) kommt. Dieselben führen ihrerseits wieder von I zu den Ausgangsmaterialien zurück, von II zu dem neu entstehenden Alkohol, beziehungsweise seinem Alkoholat und dem neu zu bildenden

¹ Bull. (4) 37, 537 bis 542 (1925) und Bull. (4) 37, 871 bis 874.

² Gründe für die Berechtigung der Annahme eines solchen führen Verley und Meerwein an. Bei den hier beschriebenen Versuchen sei auf das während der Reaktion erfolgende Verschwinden des anfangs in Benzol wenig löslichen Aluminiumäthylats verwiesen.

Aldehyd (im obigen Fall Acetaldehyd). Die Lage des Gleichgewichtes scheint im allgemeinen so zu sein, daß sie jene Seite der Reaktion begünstigt, die zu dem Alkohol mit größerem Molekulargewicht führt. Außerdem scheinen aber die erwähnten Anlagerungsverbindungen ihrerseits im Gleichgewicht zu stehen mit Verbindungen, die durch Abspaltung eines Moleküls Alkoholat aus 2 Molekülen Anlagerungsverbindung (zwei gleichen oder zwei verschiedenen) entstehen und ihrerseits wieder nach Wanderung der das Metallatom tragenden Gruppe, die völlig analog der eben erwähnten in den einfachen Anlagerungsprodukten (I und II) ist, und nach Abspaltung des zweiten Moleküls Alkoholat zu sämtlichen vier möglichen Esterkombinationen führen.¹ An nicht unmittelbar zu beweisenden Annahmen wurde also außer der früher bereits begründeten Bildung von Anlagerungsverbindungen überhaupt nur die einer einzigen Art von Wanderung der OMe-Gruppe gegen ein H-Atom zur Erklärung sämtlicher Erscheinungen benutzt.

Zwischen allen obenerwähnten Körpern bestehen demnach Gleichgewichtszustände, deren Einstellung durch eine gleichsam katalytische Wirkung des Alkoholats ausgelöst wird. In dieser Annahme lassen sich alle Versuchsergebnisse deuten, so namentlich: ist wenig Alkoholat (und auch kein Alkoholüberschuß) angewendet, so kann die offenbar schon infolge ihrer Einfachheit (monomolekular) viel rascher ablaufende »Austauschreaktion« nur in höchst beschränktem Maße ablaufen. Wofern die übrigen Versuchsbedingungen günstig gewählt werden, wird also die vielleicht langsam eintretende »Esterkondensation« des angewandten Aldehyds trotzdem die Hauptrolle spielen; es ist der Fall der Kondensation nach Tischtschenko. Bei Vorhandensein von viel überschüssigem Aluminiumäthylat oder überschüssigem Äthylalkohol wird sich zunächst das Gleichgewicht zwischen den Körpern I und II und ihren Spaltprodukten einstellen; da der Acetaldehyd aber sehr rasch den Weg der Esterkondensation nimmt, wird er stets aus dem Gleichgewicht ausscheiden und damit auch die Reaktion des Funktionsaustausches in einem Sinne zum Abrollen bringen.

Daß ein Gleichgewichtszustand auch zwischen den Zwischenprodukten der Esterkondensation und den einfachen Anlagerungsverbindungen I und II besteht, scheint mir z. B. daraus hervorzugehen, daß die Bildung von Essigester aus Acetaldehyd, welche von den Esterkondensationen am raschesten und glattesten zu verlaufen scheint, doch auch nicht vollständig eintritt; es bleibt stets auch unveränderter Acetaldehyd.

Was die Bemerkung Meerwein's², daß die Magnesiumhalogenalkoholate keine Esterkondensation bewirken können, betrifft, so ist sie wohl nicht ganz allgemein gültig; denn die früher

¹ In manchen Fällen ließen sich alle vier Ester identifizieren; vgl. die angeführten Arbeiten von Tischtschenko und Verley.

² A. 444, 228 (1925).

erwähnte Beobachtung der Bildung von Oxypivalinsäureester des Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diols aus Formisobutyraldol¹ ist, wofern man nicht eine kondensierende Wirkung des Magnesiumisopropyljodids selbst annehmen will, offenbar durch das aus der Einwirkung eines Teiles desselben auf die Hydroxylgruppe des Aldols entstehende Magnesiumhalogenalkoholat zurückzuführen, das also in diesem Falle typische Esterkondensation bewirkt.

Im vorstehenden glaube ich auf einfache und einheitliche Art den Zusammenhang zwischen »Funktionsaustausch« und »Esterkondensation« unter dem Einfluß von Aluminiumalkoholaten etc. dargestellt zu haben. Bedenkt man, daß in dem früher gegebenen Reaktionsbild auch die entstehenden Ester untereinander sich in einem gewissen Gleichgewicht einstellen werden, daß außerdem noch einzelne Bestandteile selbsttätig (z. B. Aldolkondensation, Polymerisation der Aldehyde) oder absichtlich (Abdestillieren während der Reaktion) aus dem Gleichgewichte entfernt werden können, so erscheint die Mannigfaltigkeit der nur scheinbar voneinander unabhängigen Reaktionen, die durch Wahl der Versuchsbedingungen erreicht werden und je nach denselben zu ganz verschiedenen Zielen führen kann, begreiflich.

Ich beabsichtige, einige Folgerungen, welche sich aus der Annahme des von mir angeführten Reaktionsschemas ergeben würden, experimentell zu überprüfen.

¹ A. Franke und M. Kohn M. 25, 865 ff. (1904).

Über den Einfluß der Alkoholkomponente auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Essigsäureester

Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. und Anna Maria Hugetz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Experimenteller Teil.

Die Zahl der Arbeiten über den Einfluß der Alkoholkomponente der Ester auf die Geschwindigkeit ihrer Verseifung ist gering, namentlich sucht man in der Literatur vergeblich nach Untersuchungen über die alkalische Verseifung von Estern tertiärer Alkohole und Phenole.¹ Wir haben die bestehenden Lücken durch Messung der sauren und alkalischen Verseifung der Essigsäureester folgender Alkohole auszufüllen versucht: Isopropylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Tertiärbutylalkohol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

Alle Messungen sind in wässriger Lösung bei 25° angestellt worden. Ferner bedeutet k_a die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogene Konstante der alkalischen Verseifung und k_s die auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure (Salzsäure) bezogene Konstante der sauren Verseifung. Zeiteinheit ist die Minute. Die verwendeten Ester waren Kahlbaum'sche Präparate, die vor ihrer Benutzung rektifiziert wurden. Nur das Acetat des Trimethylcarbinols wurde ad hoc bereitet, weil es im Handel nicht erhältlich war.

Isopropylacetat. Die alkalische Verseifung wurde mit überschüssigem Ätznatron vorgenommen. Zur Analyse wurden 100 cm^3 Probe mit 30 cm^3 0.1 n HCl fixiert und der Überschuß an Salzsäure mit Baryt und Phenolphthalein titriert. Bedeuten a und b die Anfangskonzentrationen von Ester und Natron in Molen pro Liter, so gilt bekanntlich

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

¹ Während der Niederschrift obiger Zeilen erschien die Arbeit von L. Smith und H. Olsson, Zeitschr. f. physik. Chem. 118 (1925), 107, die die alkalische Verseifung von Trimethylcarbinacetat enthält. Über die Verseifung von Phenylbenzoat siehe später.

oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b - a)} \left[\ln \frac{a - x_1}{a - x_2} - \ln \frac{b - x_1}{b - x_2} \right].$$

In den Tabellen ist unter k' ausgerechnet:

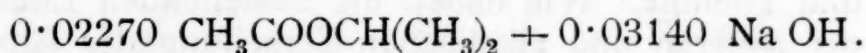
$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[\log \frac{a - x_1}{a - x_2} - \log \frac{b - x_1}{b - x_2} \right],$$

woraus folgt:

$$k = k_a = \frac{2 \cdot 303}{(b - a)} k'.$$

Der Wert von $(b - a)$ wurde aus dem »Titer« $(b - x)$ des Reaktionsgemisches zur Zeit $t = \infty$ ermittelt. Aus ihm wurde die laufende Esterkonzentration nach $a - x = (b - x) - (b - a)$ berechnet.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$b - x$	$10^3 k'$
—	0.01874	0.02744	—
3	0.01664	0.02534	5.63
4	0.01432	0.02302	5.88
8	0.01092	0.01962	6.04
16	0.00681	0.01551	6.44
20	0.00424	0.01294	6.35
31	0.00245	0.01115	5.60
41	0.00144	0.01014	4.63
			Mittel 5.80

Hieraus und aus $(b - a) = 0.00870$ folgt $k_a = 1.54$. Als Generalmittel aus diesem und fünf weiteren Versuchen mit den äußersten Werten 1.41 und 1.67 ergibt sich:

$$k_a = 1.57.$$

L. Smith und H. Olsson¹ fanden vor kurzem für die alkalische Verseifung von Propylacetat und Isopropylacetat, aber für 20°, im Mittel aus je zwei Messungen:

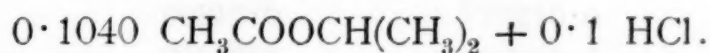
Ester:	k_a
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4.23
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1.26

¹ Zeitschr. physik. Chem. 102 (1922), 26.

Für Propylacetat liegen noch die Werte vor: $k_a = 1.92$ (9.4°) von L. Th. Reicher¹, $k_a = 5.6$ (25°) von B. van Dijken² und $k_a = 4.45$ (25°) von K. Th. Volkmann.³

Die saure Verseifung wurde in der üblichen Weise vorgenommen: Titration mit Baryt und Phenolphthalein. k' ist die mit dekadischen Logarithmen berechnete monomolekulare Konstante.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.0993	—
180	0.0932	1.57
300	0.0839	1.49
825	0.0622	1.58
600	0.0506	1.49
840	0.0379	1.50
600	0.0308	1.50

Mittel 1.52

Hieraus folgt $k_s = 0.00350$. M. H. Palomaa⁴ fand den etwas größeren Wert $k_s = 0.00370$ (25°). Das Mittel aus beiden Messungen wollen wir als den wahrscheinlichsten Wert annehmen:

$$k_s = 0.00360.$$

Trimethylcarbinacetat. Zur Darstellung dieses Esters sind wir in gleicher Weise vorgegangen wie E. Sokoloff⁵ bei der Darstellung des Acetats von Methyläthylpropylcarbinol, indem wir 10 g des tertiären Butylalkohols mit 40 g Essigsäureanhydrid, zuweilen unter Zusatz von 16 g trockenem Natriumacetat, im Einschlußrohre durch zehn Stunden auf 140 bis 145° erhitzten, das Reaktionsprodukt in Wasser gossen, die Ölschichte mit schwacher Sodalösung wuschen, mit Chlorcalcium trockneten und hierauf rektifizierten. Siedepunkt 95 bis 98°. Ausbeute rund 30% der Theorie in bezug auf das Carbinol.

Die alkalische Verseifung wurde wie beim Isopropylacetat vorgenommen.

¹ Rec. trav. chim. 4 (1885), 294; Lieb. Ann. 228 (1885), 257 und 232 (1886), 103.

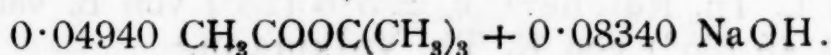
² Rec. trav. chim. 14 (1895), 106.

³ Einfluß der Temp. auf die Rkgschw., Dissertation 1908.

⁴ Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 4, Nr. 2 (1913).

⁵ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39 (1889), 430. Vgl. ferner J. Kondakoff, Journ. f. prakt. Chem. [2] 48 (1893), 467 und L. Henry, Rec. trav. chim. 26 (1907), 438.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$b - x$	$10^4 k'$
—	0.02450	0.05850	—
26	0.02100	0.05500	15.5
30	0.01850	0.05250	11.6
40	0.01500	0.04900	15.3
52	0.01200	0.04600	13.9
52	0.01000	0.04400	11.5
60	0.00800	0.04200	12.8
			Mittel 13.4

Hieraus und aus $(b-a) = 0.03400$ folgt $k_a = 0.091$. Zwei weitere Versuche ergaben fast gleiche Werte und als Generalmittel:

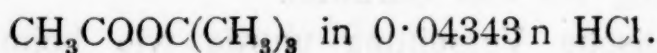
$$k_a = 0.090.$$

Auch die saure Verseifung wurde wie beim Isopropylacetat vorgenommen, in die Formel für die monomolekulare Konstante wurde aber an Stelle der Anfangskonzentration a der verseifbare Anteil ξ des Esters eingesetzt, oder, wenn T der Titer der Lösung ist, für $\xi - x$ der Wert $T_\infty - T$:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\xi - x_1}{\xi - x_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{T_\infty - T_1}{T_\infty - T_2}.$$

Durch diese Rechenweise wird den Verunreinigungen des Präparates, die hauptsächlich aus den Verseifungsprodukten, Essigsäure und Trimethylcarbinol, bestehen, am besten Rechnung getragen, indem derart das Rechenergebnis von den genannten Verunreinigungen unbeeinflusst bleibt. Zur Bestimmung von T_∞ wurde eine Probe des Reaktionsgemisches durch acht Stunden unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt und mit Baryt titriert.

Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'$
—	0.0520	0.0419	—
1380	0.0687	0.0252	1.60
540	0.0731	0.0208	1.55
1440	0.0804	0.0135	1.30
810	0.0838	0.0101	1.56
630	0.0858	0.0081	1.52
810	0.0878	0.0061	1.52
			Mittel 1.51

$$k_s = 0.00801$$

Versuch.

 $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ in 0.0434 n HCl.

$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'$
—	0.0532	0.0444	—
1395	0.0699	0.0277	1.47
630	0.0749	0.0227	1.38
825	0.0804	0.0172	1.46
600	0.0829	0.0147	1.14
1260	0.0881	0.0095	1.51

$k_s = 0.00737$

Mittel 1.39

Versuch.

 $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ in 0.0869 n HCl.

$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'$
—	0.0964	0.0330	—
360	0.1039	0.0255	3.11
1050	0.1168	0.0126	2.92
600	0.1206	0.0088	2.60
855	0.1240	0.0054	2.48

$k_s = 0.00737$

Mittel 2.78

Als Generalmittel aus allen drei Versuchen ergibt sich:

$k_s = 0.00758.$

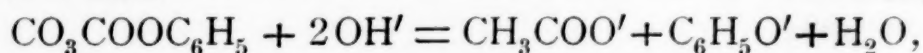
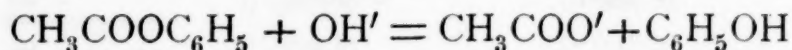
Phenylacetat. Wir haben in der Literatur vergeblich nach Messungen der alkalischen Verseifung von Phenylacetat gesucht. Der Grund wurde uns klar, als wir selbst an diese Messungen herangingen.

Die Schwierigkeiten sind zweifacher Natur. Einmal ist die übliche Titration mit Phenolphthalein unbrauchbar. Will man das freigewordene Phenol nicht mittitrieren, d. h. Phenol nullbasisch titrieren, so muß man einen Titrierexponenten benutzen, der der Azidität einer Lösung von CH_3COONa und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entspricht. Eine Lösung dieser Azidität liefern 7.8 cm^3 Sekundärphosphat und 2.2 cm^3 Primärphosphat nach Sørensen. Ein geeigneter Indikator ist hier Neutralrot. Wir haben dieses Titrierverfahren verwendet.

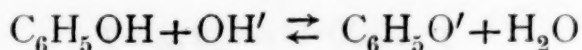
Einen Augenblick könnte man auch daran denken, das Phenol einbasisch zu titrieren. Mit einem Mol Ester würden dann zwei Alkaliäquivalente verschwinden, was für die Messung nur günstig wäre. Der diesbezügliche Titrierexponent ist aber darum nicht anwendbar, weil bei seiner Azidität das Phenylacetat sehr

rasch alkalisch verseift, ein Titrationsendpunkt daher nicht wahrgenommen werden könnte. Also muß man beim ersten Titrierverfahren bleiben.

Wenn man nun — und das ist die zweite und größere Schwierigkeit — eine Lösung mit zirka 0.02 Ester und Natron pro Liter, in welcher die Reaktion gut meßbar ist, untersucht, so gibt die bimolekulare Rechnung Konstante mit einem starken Gang. Der Grund ist darin gelegen, daß in einer solchen Lösung zwei Reaktionen:



die durch das rasch sich einstellende Gleichgewicht



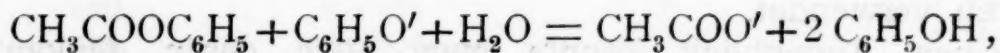
gekoppelt sind, nebeneinander einhergehen.

Zur Vereinfachung ist auf Bedingungen hinzuarbeiten, unter welchen nur eine einzige Bruttoreaktion vorliegt, das rasch sich einstellende Gleichgewicht also entweder ganz nach der einen oder ganz nach der anderen Seite gelegen erscheint. Mit einer einzigen Bruttoreaktion ist auch der Umsatz durch eine einzige Umsatzvariable definiert und das Zeitgesetz ein einfaches.

Bei der Dissoziationskonstante des Phenols¹ $\delta = 1.09 \cdot 10^{-10}$ sind diese Bedingungen gegeben, wenn die Azidität des Reaktionsgemisches weit ab von $[\text{H}\cdot] = 10^{-10}$, beziehungsweise $[\text{OH}'] = 10^{-4}$ gelegen ist.

Ist $[\text{OH}']$ sehr viel kleiner als 10^{-4} , so verläuft nur die erste Reaktion, ist es sehr viel größer als 10^{-4} , so verläuft nur die zweite Reaktion. Unter der ersten Bedingung ist aber das Tempo der Reaktion zu langsam, unter der zweiten zu rasch, in beiden Fällen also von der bequemen Meßbarkeit entfernt.

Es gibt aber noch eine dritte Möglichkeit, die zu einer einzigen Bruttoreaktion führt. Im gegebenen Falle involviert diese dritte Möglichkeit zugleich auch die bequeme Meßbarkeit der Reaktion. Es ist dies die Verseifung des Phenylacetats mit Hilfe eines Phenolat-Phenol-Puffers. Es liegt alsdann tatsächlich nur eine einzige Bruttoreaktion vor, nämlich die Reaktion:



so daß sich der Umsatz durch eine einzige Variable angeben läßt.

¹ H. Lundén, Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1910), 249.

Bezeichnen a , b , c die Anfangskonzentrationen von Ester, Phenolat und Phenol, x die Umsatzvariable, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_a (a-x) [\text{OH}']$$

$$[\text{OH}'] = \frac{n}{\delta} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}']}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{n}{\delta} \frac{(b-x)}{(c+x)},$$

wo n das Ionenprodukt des Wassers, $n:\delta$ daher die Hydrolysekonstante des Phenolats bedeutet.

Hieraus folgt weiters

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_a n}{\delta} \frac{(a-x)(b-x)}{(c+x)} = K \frac{(a-x)(b-x)}{(c+x)},$$

oder, wenn, wie in unseren Versuchen, $b = a$ und $c = 0$ gewählt wird:

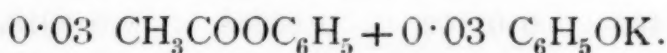
$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)^2}{x},$$

und integriert:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[a \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right].$$

Bei der Messung konnte, da die Verseifung mit Phenolat genügend langsam geht, das vorhandene Phenolat direkt mit 0.1 n Salzsäure und Neutralrot gegen die Vergleichsfärbung titriert werden. Zur Analyse wurden 100 cm³ des Reaktionsgemisches verwendet.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 K$
—	0.02629	—
12	0.02200	3.70
24	0.01830	3.80
36	0.01529	3.97
72	0.01215	3.85
95	0.00999	3.56
105	0.00850	3.47
110	0.00730	3.90

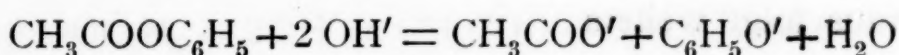
Mittel 3.75

Die Wiederholung des Versuches ergab den gleichen Mittelwert. Hieraus folgt für die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogene Verseifungskonstante:

$$k_a = \frac{3 \cdot 75 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 09 \cdot 10^{-10} \cdot 2}{10^{-14}} = 82.$$

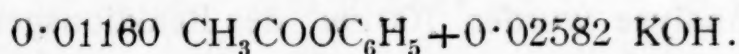
Der Faktor 2 trägt dem Umstande Rechnung, daß auf 1 Mol verschwindendes Phenolat zwei Mole Phenol entstehen.

Um die »Bruttoreaktion«:



zu verwirklichen, müßte man die Konzentration des Alkalis dem Ester gegenüber so groß wählen, daß auch nach Ablauf der Reaktion die Konzentration des freien Alkalis, d. i. titrierbares Alkali abzüglich Phenolat, noch groß gegenüber 10^{-4} ist, z. B. von der Größenordnung 10^{-2} . Ein diesbezüglicher Versuch, sowie die Rechnung lehren, daß alsdann die Reaktion unmeßbar rasch verläuft. Wählt man die Größenordnung 10^{-3} , so kann man zwar das Ende der Reaktion, wo letztere also schon langsamer geht, eben noch messend, wenn auch nur sehr wenig genau, verfolgen, doch ist dann die Rechenbedingung — Verlauf nach einer Bruttoreaktion — nur in ganz roher Annäherung erfüllt. Es ist aber zu erwarten, daß das k_a wenigstens der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit dem k_a des vorhergehenden Versuches gefunden werde. In dieser Erwartung haben wir folgende Messung gemacht.

Versuch.



$t_2 - t_1$	T	x	$a - x$	$b - x$	$10^2 k'$
—	0·01539	0·01043	0·00117	0·00248	—
2	0·01480	0·01102	0·00058	0·00189	9·34
3	0·01446	0·01136	0·00024	0·00155	9·90
∞	0·01422	0·01160	0	0·00131	—

Mittel 9·62

Zur Analyse wurden 100 cm^3 des Reaktionsgemisches mit Salzsäure fixiert und der Überschuß an letzterer mit Baryt und Neutralrot zurückgemessen. Unter T findet sich der laufende »Titer«. Da das Basenäquivalent hier zwei KOH ist und bei der Neutralrostitration das gebildete Phenolat mittitriert wird, ist

$$T = 2(b - x) + x = 2b - x.$$

Aus dem T_{∞} wurde die Anfangskonzentration des Alkalis ermittelt. Ferner ist $a = 0.01160$ und $b = 0.5 \cdot 0.02582 = 0.01291$. Das laufende x berechnet sich aus dem T nach $x = 2b - T$. Die Konstante k' ist dieselbe wie beim Isopropylacetat. Aus ihr folgt:

$$k = \frac{2.303 k'}{b-a} = \frac{2.303 \cdot 9.62 \cdot 10^{-2}}{0.00131} = 169.$$

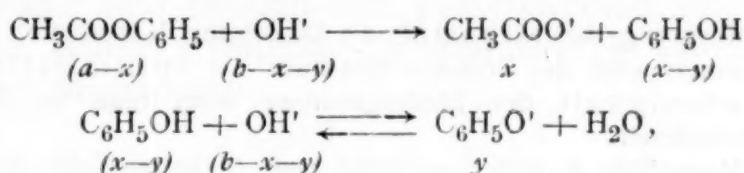
Um hieraus die Konstante für $[\text{OH}'] = 1$ zu erhalten, ist noch durch 2 zu dividieren, was

$$k_a = 84$$

ergibt, also das gleiche Resultat wie bei der Verseifung mit Phenolat. Da aber diese Methode nur größenordnungsmäßig richtige Konstante zu liefern vermag, bleiben wir bei dem bisherigen Werte:

$$\tilde{k}_a = 82.$$

Das allgemein gültige Gesetz der Verseifung von Phenylacetat mit Natronlauge ist das der Folgewirkung:



wo x die Umsatzvariable der ersten und y die der zweiten Reaktion ist.

Geschwindigkeitsbestimmend ist der erste Vorgang. Bezeichnet k seinen Koeffizienten, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x-y).$$

Der Umsatz y nach der zweiten Reaktion wird durch ein Gleichgewicht bestimmt. Wird mit K die Hydrolysekonstante des Phenolats bezeichnet, so gilt

$$(x-y)(b-x-y) = Ky$$

oder

$$y = \frac{K+b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K+b}{2}\right)^2 - (b-x)x}.$$

Von den beiden Vorzeichen gilt das untere, denn für $x=0$ muß auch $y=0$ werden. Führen wir dieses y in die Differentialgleichung ein, so resultiert

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \left[b-x - \frac{K+b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K+b}{2}\right)^2 - (b-x)x} \right].$$

Die Analyse des reagierenden Systems ergibt das Gesamtalkali u , das sich aus freiem Alkali und Phenolat zusammensetzt, also

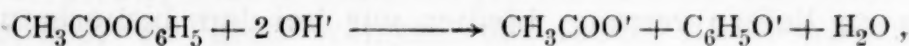
$$u = (b-x-y) + y = b-x.$$

Führen wir dieses in die Differentialgleichung ein, so resultiert schließlich:

$$\frac{-du}{dt} = k(a-b+u) \left[u - \frac{K+b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K+b}{2}\right)^2 - (b-u)u} \right].$$

Diese Gleichung wäre zu integrieren und am Experiment zu überprüfen. Ohne auf die Frage der Integration oder der weiteren Möglichkeiten des Operierens mit dieser Gleichung einzugehen, kann gesagt werden, daß der Fall nicht sehr hoffnungsvoll liegt. Der Ausdruck enthält — wenn nicht b von gleicher Größenordnung wie $K=10^{-4}$ gewählt wird — schädliche Differenzen. Nur für $b=10^{-4}$, d. h. für die Alkalität einer Phenol-Phenolatlösung liegen Messung und Rechnung günstig. Alsdann ist es aber einfacher, gleich mit einem Phenolpuffer zu verseifen, wie wir es eben getan haben.

Für ein wesentlich größeres b liegen die Verhältnisse sowohl für die Rechnung, wie namentlich auch für die Messung ungünstig. Das liegt daran, daß alsdann die Reaktion praktisch aus zwei Teilen besteht. In ihrem ersten Teile ist sie die rasche Verseifung durch Alkali, entsprechend der Bruttoreaktion:



in ihrem zweiten die langsame Verseifung durch Phenolat, entsprechend der Bruttogleichung:



Durch Umformung der allgemeinen Gleichung lassen sich die Differentialgleichungen der einen und der anderen Reaktion als Spezialfälle herstellen. Im Interesse der Genauigkeit der Meßergebnisse wird man im Experimente die Spezialfälle realisieren.

Geht die Verseifung rasch, so wird man, wie im Falle des Phenylacetats, die Verseifung mit Phenolat durchführen.

Geht die Verseifung langsam, so wird man die erste der Bruttoreaktionen realisieren. Das haben H. Mc. Combie und H. A. Scarborough¹ beim Phenylbenzoat getan, indem sie — wegen der geringen Wasserlöslichkeit dieses Esters — in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Alkali verseiften.

Die Rückführung einer verwickelten Reaktion auf eine einzige Bruttoreaktion ist nicht nur eine angezeigte, sondern — im Interesse des anzustrebenden Erfolges — auch gebotene Maßnahme.

Die Messung der saueren Verseifung des essigsauren Phenyls wird durch die geringe Löslichkeit des Esters erschwert. Wir sind nach einigen Probemessungen schließlich dazu übergegangen, die Verseifung in mit dem Ester gesättigten Lösungen vorzunehmen. Der Sättigungszustand wurde durch kräftiges Turbinieren während der ganzen Zeit der Verseifung aufrechterhalten.

Bezeichnet T den »Titer« der Lösung, so ist die Verseifungsgeschwindigkeit R in den mit dem Ester gesättigten Lösungen konstant, und zwar:

$$R = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1}.$$

¹ Journ. Chem. Soc. 105 (1914) 1304 nach Chem. Centralbl. 1914, II, 472.

Um aus dem R die Konstante k_s der saueren Verseifung zu erhalten, ist noch durch die Konzentration c der Katalysatorsäure und die Sättigungskonzentration C des Esters zu dividieren:

$$k_s = \frac{R}{cC} = \frac{T_2 - T_1}{(t_2 - t_1) c C}.$$

Das Verfahren leidet darunter, daß C nur wenig genau zu bestimmen ist. Wir haben sowohl Sonderbestimmungen von C vorgenommen, wie das C anschließend an die Verseifungstitrationen bestimmt. Zur Sonderbestimmung wurde Phenylacetat mit Wasser von 25° im Thermostaten bis zur Sättigung turbiniert. Der gesättigten Lösung wurden Proben entnommen, diese durch Filtration von den Estertröpfchen befreit und in 20 cm^3 des Filtrates der Ester bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die vorhandene Säure, die aus dem Ester stammen oder von seiner teilweisen Verseifung herrühren kann, mit 0.1 n Baryt austitriert und der vorhandene Ester in der Weise ermittelt, daß mit überschüssigem Alkali verseift und mit Säure zurückgemessen wurde. Alle Titrationen wurden wie bei der alkalischen Verseifung mit Neutralrot als Indikator und bestimmtem Titrierexponenten vorgenommen. Der auf diese Weise ermittelte Verbrauch V in cm^3 0.1 n Lösung betrug in fünf Messungen:

$$6.20, 6.40, 6.37, 6.47, 6.37,$$

im Mittel also $V = 6.36$. Hieraus folgt:

$$C = 0.0318,$$

welches C wir zur Berechnung von k_s benützten. Von allen zur Berechnung von k_s erforderlichen Größen ist bei weitem das C am unsichersten.

Bei der Verseifung wurde in ganz ähnlicher Weise verfahren. Nach der Ermittlung des Titors T in Grammäquivalenten pro Liter wurde in den austitrierten Proben (20 cm^3 des Reaktionsgemisches) noch der Ester bestimmt. Der Verbrauch V wurde sowohl größer wie kleiner als 6.36 gefunden, was zum Teil auf die Ungenauigkeit des Verfahrens, zum Teil aber auch wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß das Verteilungsverhältnis bei Gegenwart der Verseifungsprodukte, vor allem des Phenols, wahrscheinlich ein merklich anderes ist. Jedenfalls ist aber derart das V noch weniger genau bestimmbar, weil die Esterlösung infolge der zur Wegtitrierung der Katalysatorsäure und Essigsäure erforderlichen Barytlösung sehr verdünnt wird. Dieser Umstand war dafür bestimmend, daß wir zur Berechnung von k_s nur das $C = 0.0318$ der Sonderbestimmungen benutzten.

Versuch.

 $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ in 0.1 n HCl.

$l_2 - l_1$	T	$10^5 R$	V
—	0.1026	—	6.93
480	0.1103	1.60	6.58
870	0.1144	1.62	6.21
600	0.1333	1.48	6.54
840	0.1458	1.49	6.80
635	0.1541	1.30	6.56
840	0.1657	1.39	6.58
1640	0.1909	1.54	5.96

Mittel 1.49

Hieraus folgt für die Konstante k_s der saueren Verseifung:

$$k_s = \frac{1.49 \cdot 10^{-5}}{0.1 \cdot 0.0318} = 0.00469.$$

Ein zweiter Versuch ergab für R den gleichen Mittelwert. Das Resultat beider Messungen ist somit:

$$k_s = 0.00469.$$

Über die saure Verseifung von Phenylacetat liegen Messungen aus der van 't Hoff'schen Schule vor. R. Löwenherz¹ hat diesen Ester in 0.1 n HCl sowohl homogen wie in gesättigter Lösung verseift und zur Titration Lakmus und Baryt benutzt. In unseren Einheiten sind seine Meßergebnisse:

$$k_s = 0.00398 \quad (25^\circ)$$

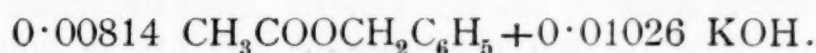
$$k_s = 0.01525 \quad (40^\circ).$$

Der erstere Wert ist nicht unwesentlich kleiner als der unsere. Wenn man aber die Schwierigkeiten der Messung, die Verschiedenheit beider Titrationsverfahren und vor allem die Unsicherheit in C berücksichtigt, so kann die Differenz nicht befremden. Jedenfalls wird sich das k_s des Phenylacetats niemals so genau ermitteln lassen wie das des Äthylacetats oder ähnlicher leicht löslicher Ester.

Benzylacetat. Seine alkalische Verseifung bietet keine Schwierigkeiten. Sie wurde wie beim Isopropylacetat vorgenommen.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894), 389.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - x$	$a - x$	$10^3 k'$
—	0.00752	0.00540	—
2	0.00672	0.00460	10.4
3	0.00576	0.00364	11.6
4	0.00489	0.00277	11.9
5	0.00421	0.00209	11.5
7	0.00363	0.00151	11.0
9	0.00319	0.00107	10.4
11	0.00286	0.00074	10.3

Mittel 11.0

Hieraus und aus $(b - a) = 0.00212$ folgt:

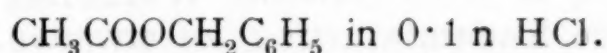
$$k_a = \frac{11.0 \cdot 10^{-3} \cdot 2.303}{0.00212} = 11.9.$$

Als Generalmittel aus diesem und zwölf weiteren Versuchen folgt:

$$k_a = 11.8.$$

Die saure Verseifung wurde wie beim Phenylacetat vorgenommen, nur diente natürlich Phenolphthalein als Indikator. Die Sonderbestimmung von C ergab in 20 cm^3 Probe $V = 2.31, 2.11, 2.21, 2.28, 2.33, 2.33, 2.33$, im Mittel also $V = 2.27$ und daher $C = 0.0114$.

Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$10^6 R$	V
—	0.1190	—	2.26
600	0.1235	7.50	2.20
1425	0.1334	7.00	2.21
900	0.1405	7.90	2.35
1470	0.1512	7.30	2.31
1410	0.1623	7.85	2.31

Mittel 7.51

Hieraus folgt für die Konstante der sauren Verseifung:

$$k_s = \frac{7.51 \cdot 10^{-6}}{0.0114 \cdot 0.1} = 0.00659.$$

Ein zweiter, ganz gleichartiger Versuch ergab $k_s = 0.00649$.
Als Generalmittel folgt:

$$k_s = 0.00654.$$

Wir stellen nunmehr alle Konstanten der untersuchten Ester zusammen:

Ester	k_a	k_s
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1.57	0.00360
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	0.090	0.00758
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	82.0	0.00469
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	11.8	0.00654

Theoretischer Teil.¹

Bezeichnet A ein Acyl und R ein Alkyl, so sind die Ester Mischoxyde von der allgemeinen Formel $A-O-R$. Es war J. H. van 't Hoff,² welcher als erster die Frage nach der Angriffstelle bei der Esterverseifung aufwarf. Nach dem heutigen Stand unseres Wissens kann kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, daß die Spaltung der Estermolekel sowohl bei der saueren als auch bei der alkalischen Verseifung an beiden Bindestellen, also an der anhydridischen und an der ätherischen, statthat. Dafür sprechen drei Gründe:

1. Stereochemische Gründe. B. Holmberg³ hat *l*-Acetyl-äpfelsäure sauer wie alkalisch verseift und immer *l*-Äpfelsäure zurückerhalten. Er folgert nun: Würde die Spaltung an der Ätherbindung erfolgen, so wäre entweder Walden'sche Umkehrung oder nachweisbare Racemisierung zu erwarten. Da keines der Fall ist, so findet nach beiden Arten der Verseifung die Aufspaltung der Estermolekel an der anhydridischen Bindestelle statt.

Kurz hernach hat aber B. Holmberg⁴ bei der Verseifung der *d*-Äpfel- β -lactonsäure sowohl nachweisbare Racemisierung als

¹ Von A. Skrabal.

² Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, 2. Aufl., 3. Heft (1903), S. 139.

³ Ber. chem. Ges. 45 (1912), 2997. Vgl. auch P. H. Hermans, Ber. chem. Ges. 57 (1924), 824.

⁴ Journ. f. prakt. Chem. [2] 87 (1913), 456 und [2] 88 (1913), 553. Svensk. Kemisk Tidskrift 30 (1918), 190 und 215. Vgl. auch H. Wren und C. J. Still, Journ. Chem. Soc. 111 (1917), 1019 und die Diskussion zwischen R. Kuhn und F. Ebel, J. Meisenheimer, K. Freudenberg und A. Noë, Ber. chem. Ges. 58 (1925), 919, 1491, 2088 und 2399.

649. auch Walden'sche Umkehrung beobachten können, erstere bei der Verseifung durch Alkalien, letztere bei der Hydrolyse durch Säuren. Hieraus schloß er auf die Spaltung der Estermolekel nach beiden Arten der Verseifung auch an der ätherischen Bindestelle.

nten In dieser Angelegenheit ist zu sagen, daß ein statthabender Konfigurationswechsel sehr wohl zu einem Schluß über die Angriffsstelle berechtigt, daß aber ein ausbleibender Konfigurationswechsel überhaupt keinen Schluß zuläßt, weil eine mögliche Reaktion ebenso gut ausbleiben als statthaben kann. Das Verhalten der *d*-Äpfel- β -lactonsäure spricht daher für den Angriff an der ätherischen Bindestelle, das Verhalten der *l*-Acetylappfelsäure nicht dagegen. Die Spaltung an beiden Stellen ist wahrscheinlich.

ster war An- gen be- ren en, hat. tyl- ure er- ng der auf- de- ung als 03), em. nsk. ill, und Ges. 2. Die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von den Komponenten des Esters. Zur Zeit, als noch wenig Zahlenmaterial vorlag, hat man wiederholt geglaubt, feststellen zu können, daß die eine Art der Verseifung (sauere oder alkalische) vorwiegend von der einen Komponente des Esters (Säurekomponente, Alkoholkomponente), die andere Art der Verseifung vorwiegend von der anderen Komponente des Esters abhängig sei. Hieraus hat man geschlossen — und zwar van 't Hoff zuerst — daß bei der einen Verseifungsart die eine Bindestelle, bei der anderen Art der Verseifung die andere Bindestelle der Estermolekel angegriffen werde.

Seither ist das experimentelle Material sehr wesentlich erweitert worden. Die Untersuchungen an denselben Alkylestern verschiedener Säuren und an verschiedenen Alkylestern derselben Carbonsäure haben ergeben, daß die Konstanten der sauren und der alkalischen Verseifung sowohl von der Säurekomponente als auch von der Alkoholkomponente des Esters wesentlich abhängig sind. Hieraus ist nun zu schließen, daß nach allen Arten der Verseifung der Angriff des verseifenden Agens an beiden Bindestellen der Estermolekel statthat.

3. Die Verseifungsgeschwindigkeiten von $X-O-Y$ in Beziehung zu den Geschwindigkeiten von $X-O-X$ und $Y-O-Y$. Es sind das die Beziehungen zwischen den Geschwindigkeiten der Ester und denen der Äther und Carbonsäureanhydride. Weil die Verseifung der beiden letzteren Stoffklassen nur schwer zu messen ist, haben wir das in experimenteller Hinsicht weniger spröde Material der Acetale mit der Atomgruppierung $X-O-C-O-Y$ studiert.¹ Die Übertragung der bei den Acetalen gewonnenen Einsicht auf die Ester führt zu dem Ergebnis, daß in den Estern Alkyl und Acyl mit ungefähr gleicher Gruppengeschwindigkeit reagieren, der Angriff somit an beiden Bindestellen der Molekel in annähernd gleichem Ausmaße erfolgt. Das Acyl *A* und das Alkyl *R* verseifen in dem Ester *AOR*

¹ A. Skrabal, Zeitschr. f. physik. Chem. 111 (1924), 116.

mit ganz anderen Geschwindigkeiten als in dem Anhydrid $A O A'$, beziehungsweise in dem Äther $R O R'$.

Bei Vergleich der einzelnen Werte von k_s der Literatur ist zu berücksichtigen, daß die Konstante sowohl von der Esterkonzentration als auch von der Natur und der Konzentration der Katalysatorsäure nicht ganz unabhängig ist.¹ Die Säuren zeigen nämlich neben der Wasserstoffionwirkung auch »Neutralsalzwirkung«, eine Auffassung, die nunmehr zur herrschenden geworden ist.² In Erkenntnis dieser Sachlage bezeichnete ich schon seit Jahren die »Neutralsalzwirkung«, entgegen der allgemeinen Gepflogenheit, als »Elektrolytwirkung«.

Aber selbst wenn man diese Umstände berücksichtigt, so zeigen die Messungen verschiedener Autoren immer noch sehr erhebliche Abweichungen.

In der nebenstehenden Zusammenstellung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, sind einzelne Werte von k_s für Methylacetat und Äthylacetat angegeben, die in 0.1 n HCl und bei 25° oder in unmittelbarer Nähe hiervon gemessen worden sind und auf n.HCl und 25° reduziert wurden, was die Temperatur anlangt, unter Benutzung von $Q_{10} = 2.4$.

Auf die nicht sehr gute Reproduzierbarkeit der sauren Verseifungen hat P. E. Verkade³ hingewiesen. Die Reaktion ist vielleicht auch lichtempfindlich.⁴ Aus nebenstehender Zusammenstellung geht nicht einmal mit einiger Sicherheit hervor, welcher von den beiden Estern rascher verseift. Angesichts dieser Sachlage empfiehlt es sich, bei vergleichenden Studien die Ergebnisse nur jener Autoren heranzuziehen, die beide Ester sozusagen »in einem Atem« untersucht haben. A. de Hemptinne findet, daß der Äthylester rascher verseift. Nach den Untersuchungen jüngerer Datums von W. A. Drushel und J. W. Hill⁵ und namentlich von M. H. Palomaa verseift der Methylester rascher. Dafür sprechen auch die Mittelwerte.

Ganz sicher steht das Verhältnis Methyl zu Äthyl bei der alkalischen Verseifung, was darin seine Begründung findet, daß die Konstanten der alkalischen Verseifung viel differenzierter sind als die der sauren.

¹ Vgl. unter anderem A. Lambie und W. C. Mc C. Lewis, Journ. Chem. Soc. 105 (1914), 2330 und R. O. Griffith und W. C. Mc C. Lewis, Journ. Chem. Soc. 109 (1916), 67.

² Vgl. unter anderem H. v. Halban, Zeitschr. Elektrochem. 29 (1923), 441; K. G. Karlsson, Zeitschr. anorg. Chem. 145 (1925), 31; G. J. Burrows, Journ. Chem. Soc. 127 (1925), 2723; G. Grube und G. Schmid, Zeitschr. physik. Chem. 119 (1926), 19.

³ Chem. Weekblad. 15 (1918), 203.

⁴ Siehe N. R. Dhar, Zeitschr. anorg. Chem. 119 (1921), 177; 122 (1922), 151; 134 (1924), 172; 139 (1924), 194.

⁵ Amer. Journ. Science. 30 (1910), 72.

Die umstehende Zusammenstellung zeigt einige Werte von k_a für Methylacetat und Äthylacetat und für 25° aus der Literatur.

Die Messungen wurden alle in verdünnter Lösung und mit Natron als verseifendes Agens gemacht.¹⁶ Die Meßmethoden waren aber verschieden: titrimetrisch, Leitfähigkeit und refraktrometrisch.

10³ k_s Methylacetat:

6·59	A. de Hemptinne ¹²
7·10	B. van Dijken ³
6·44	J. K. Wood ¹⁵
6·80	M. H. Palomaa ⁹
6·50	A. Lambie u. C. Lewis ⁶
6·45	G. J. Burrows ¹⁰
6·647	Mittelwert.

10³ k_s Äthylacetat:

6·82	A. de Hemptinne ¹²
7·02	W. Winkelblech ²
6·77	W. A. Drushel ¹
6·37	W. A. Drushel u. E. W. Dean ⁷
6·47	W. A. Drushel u. G. R. Bancroft ⁴
6·58	M. H. Palomaa ⁹
6·47	E. W. Dean ⁵
6·52	H. St. Taylor ⁸
6·47	W. A. Drushel u. E. W. Dean ¹³
6·40	W. A. Drushel u. A. R. Felty ¹⁴
6·87	F. Bürki ¹¹
6·615	Mittelwert.

Alle Werte zeigen übereinstimmend, daß der Methylester der Essigsäure rascher verseift als der Äthylester. Zu dem gleichen Ergebnis haben auch die Messungen an den Estern anderer Säuren geführt.

1 Amer. Journ. Science. 33 (1902), 27.

2 Zeitschr. physik. Chem. 36 (1901), 546.

3 Rec. trav. chim. 14 (1895), 106.

4 Amer. Journ. Science. [4] 44 (1917), 371.

5 Amer. Journ. Science. 37 (1914), 331.

6 Journ. Chem. Soc. 105 (1914), 2330.

7 Amer. Journ. Science. 34 (1912), 293.

8 Journ. Amer. Chem. Soc. 37 (1915), 551.

9 Annal. Acad. Scent. Fennicae, Ser. A, Tom. 4, No. 2 (1913).

10 Journ. Chem. Soc. 119 (1921), 1798.

11 Helv. Chim. Acta. 1 (1918), 231.

12 Zeitschr. physik. Chem. 13 (1894), 561.

13 Amer. Journ. Science. 35 (1913), 486.

14 Amer. Journ. Science. 43 (1917), 57.

15 Journ. Chem. Soc. 89 (1906), 1839.

16 Bei der Verseifung mit Puffern in konzentrierterer Esterlösung werden etwas andere Konstante gefunden. Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. für Chem. 40 (1919), 363 u. 41 (1920), 339.

k_a Methylacetat:

11·1	J. J. A. Wijs ¹
9·66	A. de Hemptinne ²
10·4	B. van Dijken ³
10·2	A. Hantzsch ⁴
11·7	J. Walker ⁵
11·4	J. K. Wood ⁶
<hr/>	
10·74	Mittelwert.

k_a Äthylacetat:

5·69	W. Ostwald ⁷
6·70	S. Arrhenius ⁸
6·51	J. Spohr ⁹
6·38	A. de Hemptinne ²
6·94	A. Messerschmitt ¹⁰
6·86	E. Cohen ¹¹
6·76	H. Freundlich u. A. N. Seal ¹²
6·56	E. W. Dean ¹³
6·50	A. Findlay u. E. M. Hickmans ¹⁴
6·25	H. R. Kruyt u. C. F. van Duin ¹⁵
6·17	Jul. Meyer ¹⁶
6·20	J. A. Wasastjerna ¹⁷
<hr/>	
6·46	Mittelwert.

Die Wirkung der Alkylsubstitution in dem Methyl des Methylacetats zeigt folgende Zusammenstellung, in welcher die ersten zwei *k_s* den Messungen von Palomaa, die *k_a* (20°) den Untersuchungen von L. Smith und H. Olsson¹⁸ entnommen sind.

Ester	<i>k_s</i> (25°)	<i>k_a</i> (25°)	<i>k_a</i> (20°)
CH ₃ COOCH ₃	0·00680	10·74	7·84
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	0·00658	6·46	4·57
CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	0·00360	1·57	1·26
CH ₃ COOC(CH ₃) ₃	0·00758	0·09	0·081
CH ₃ COOC ₆ H ₅	0·00469	82·0	—

Die Einführung von Methyl in das Alkyl des Methylacetats hat also zunächst einer Abnahme der saueren Verseifungs-

¹ Zeitschr. physik. Chem. 11 (1893), 492 und 12 (1893). 514.

² Zeitschr. physik. Chem. 13 (1894), 561.

³ Rec. Trav. chim. 14 (1895), 106.

⁴ Ber. chem. Ges. 32 (1899), 3066.

⁵ Proc. Roy. Soc. 78 A (1906), 157.

⁶ Journ. Chem. Soc. 89 (1906), 1831.

⁷ Journ. prakt. Chem. [2] 35 (1887), 112.

⁸ Zeitschr. physik. Chem. 1 (1887), 110.

⁹ Zeitschr. physik. Chem. 2 (1888), 194.

¹⁰ Nach H. Goldschmidt, Ber. 32 (1899), 3396.

¹¹ Zeitschr. physik. Chem. 37 (1901), 69.

¹² Zeitschr. Chem. Ind. Kolloide. 11 (1912), 257.

¹³ Amer. Journ. Science. 35 (1913), 605.

¹⁴ Journ. Chem. Soc. 95 (1909), 1004.

¹⁵ Rec. Trav. chim. 40 (1921), 249.

¹⁶ Zeitschr. anorg. Chem. 115 (1921), 203.

¹⁷ Soc. Scient. Fennicae, Comment. Physic. Mathem. I 39 und I 40 (1923).

¹⁸ Zeitschr. physik. Chem. 118 (1925), 99 und H. Olsson, ebenda p. 107.

geschwindigkeit zufolge. Die Wirkung ist eine ähnliche wie die der Alkylsubstitution im Acyl des Methylacetats. Diese Erscheinung ist für die Ester typisch. Mit der Einführung des dritten Methyls in das Alkyl ist aber eine sehr wesentliche Geschwindigkeitszunahme zu verzeichnen. Die rasche saure Verseifung des Trimethylcarbinacetats erinnert an die Äther, deren saure Verseifung mit der Carbierung des den Äthersauerstoff tragenden Kohlenstoffatoms sehr stark zunimmt. Das Trimethylcarbinacetat ist ein »Ester mit Äthercharakter«. Seine rasche saure Hydrolyse steht sehr wahrscheinlich mit der sauren Verseifung des Äthers $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ im Zusammenhang, die voraussichtlich sehr viel rascher erfolgt als die der Äther sekundärer und primärer Alkohole. Der Befund am Trimethylcarbinacetat steht im Einklang mit unseren Überlegungen¹ über die »Gruppengeschwindigkeiten« und zeigt die Angemessenheit des auf S. 458 gegebenen Gleichnisses.

Der Gang der vier Geschwindigkeitswerte steht nicht einzelt da, wir finden ihn bei anderen Reaktionen wieder. D. Segaller² hat die Umsetzung der Alkyljodide mit Natriumphenolat in absolut alkoholischer Lösung gemessen und für die Konstante zweiter Ordnung (Zeiteinheit Minute, Temperatur 31°) folgende Werte gefunden, denen wir unsere vier k_s -Werte zur Seite stellen:

R J	k (31°)	k_s (25°)
CH_3J	0·0155	0·00680
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$	0·00342	0·00658
$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$	0·00123	0·00360
$(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$	0·0295	0·00758

Die Parallelität ist eine auffallende.

Im Gegensatz zu k_s nehmen die Konstanten k_a der alkalischen Verseifung unserer vier Ester mit der Carbierung der Methylgruppe regelmäßig und stetig ab. In Hinblick auf die alkalische Verseifung hat auch das Trimethylcarbinacetat lediglich »Esternatur«. Das ist nicht befremdend. Weil die Äther nur saure Verseifung und in der Regel keine meßbare alkalische Verseifung zeigen, so kann sich eine Annäherung eines Esters an die Äthereigenschaften nur hinsichtlich der sauren Verseifung vollziehen.

Das Phenylacetat ist noch am ehesten mit dem Trimethylcarbinacetat zu vergleichen. Seine saure Konstante ist merklich kleiner als die des letzteren Esters, woraus wir mit großer

¹ A. Skrabal und M. Belavić, Zeitschr. physik. Chem. 103 (1923), 451, besonders 456.

² Journ. Chem. Soc. 103 (1913), 1154 u. 1421; 105 (1914), 106 u. 112.

Wahrscheinlichkeit schließen dürfen, daß die saure Verseifung der Phenyläther langsamer statthalt als die der Trimethylcarbinäther, aber wahrscheinlicher etwas rascher als die der Äther der sekundären Alkohole. Vorsicht in den Prognosen ist darum geboten, weil das k_s des Phenylacetats unter anderen Versuchsbedingungen gewonnen wurde als das k_s der anderen Ester.

Hingegen verseift das Phenylacetat alkalisch tausendmal rascher als das Trimethylcarbinacetat. Diese Erscheinung ist sicher durch die Säurenatur des Phenols bedingt. Die Geschwindigkeit, namentlich der alkalischen Verseifung, geht mit der Säurestärke der Esterkomponenten deutlich parallel.¹ Das Phenylacetat nähert sich dem »Säureanhydridcharakter«.²

Das Benzylacetat ist ein Glied der folgenden genetischen Reihe:

Ester	k_s (25°)	k_a (25°)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0·00680	10·74
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0·00654	11·8
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	—
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	—

Mit der Phenylsubstitution nimmt das k_s anfangs in gleicher Weise ab wie mit der Methylsubstitution. Die Konstante der alkalischen Verseifung nimmt hingegen nicht ab, sondern steigt. Der schwache Anstieg von 10·74 auf 11·8 ist das Ergebnis zweier entgegengerichteter Wirkungen. Infolge der »Raumerfüllung« des Phenyls wäre ein kleineres k_a , infolge der stärkeren Säurenatur von Benzylalkohol gegenüber Methylalkohol ein größeres k_a zu erwarten. Letzterer Einfluß überwiegt, daher der schwache Anstieg.

Die Acetate von Diphenylcarbinol und Triphenylcarbinol sind noch nicht gemessen. Wir haben ihre Messung in unser Programm aufgenommen. Vorläufig scheint festzustehen, daß das Triphenylcarbinacetat durch eine merkliche Wasserverseifung gekennzeichnet ist, für welche auch eine theoretische Begründung besteht.³

Der Einfluß der Kettenlänge des Alkyls ergibt sich aus nachstehenden Daten, die wieder den Arbeiten von Palomaa, beziehungsweise Smith und Olsson, entnommen sind.

Ester	k_s (25°)	k_a (20°)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0·00680	7·84
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0·00658	4·57
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0·00680	4·23
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0·00660	3·93

¹ A. Skrabal, Monatsh. Chem. 45 (1924), 148.

² A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. Chem. 42 (1921), 34.

³ Vgl. A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. f. Chem. 46 (1925), 559.

Die Konstanten der alkalischen Verseifung nehmen mit der Länge der Kette regelmäßig und asymptotisch ab. Die Konstanten der saueren Verseifung scheinen hingegen auch mit der »Paarigkeit« der Kohlenstoffatomzahl zu variieren, also der »Sägezahnregel« unterworfen zu sein. Angesichts der geringen Variationsbreite und geringen Genauigkeit der k_s -Werte kann ein solcher Schluß nur mit Vorbehalt gezogen werden, doch stünde die Erscheinung nicht vereinzelt da.

Von der saueren Veresterung¹ und der (hypothetischen) alkalischen Veresterung², wo ebenfalls Andeutungen der Sägezahnregel vorliegen, abgesehen, ist die Erscheinung mit Sicherheit bei der Reaktion zwischen RCl und KJ in absolutem Aceton von J. B. Conant und W. R. Kirner³ festgestellt worden. Ihren Messungen sind die folgenden Konstanten zweiter Ordnung (Stunde als Zeiteinheit und 50°) entnommen.

$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	4.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	207
$\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	267.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$	29000
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.154	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	8.3
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.158	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	35.4
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.129	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	—

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Konstanten der Chloride $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$.

Ferner ist festzustellen, daß in den aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitskonstanten homologer Reihen auch Minima und Maxima auftreten können, was namentlich durch die Messungen von M. H. Palomaa⁴ gesichert erscheint.

Von Einfluß auf die Geschwindigkeit scheint auch der Symmetriegrad⁵ der reagierenden Molekel und insbesondere auch die Löslichkeit⁶ des reagierenden Stoffes zu sein.

Übersieht man das experimentelle Material, das auf die Frage des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit Bezug hat, so hat es den Anschein, als ob jede konstitutionelle Veränderung der reagierenden Molekel in der Regel von mehrfachen Wirkungen begleitet wäre, die in ihrer Gesamtheit durch Superposition die mit der Konstitutionsänderung verknüpfte Geschwindigkeitsänderung bestimmen.

¹ Vgl. J. J. Sudborough und J. M. Gittins, Journ. Chem. Soc. 93 (1908), 210.

² A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 39 (1918), 741.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924), 232. Vgl. auch H. Adkins und E. W. Adams, Journ. Amer. Soc. Chem. 47 (1925), 1368.

⁴ Annal. Acad. Scientar. Fennicae. Ser. A, Tom. 10 (1917), Nr. 16. Hier auch die übrige Literatur.

⁵ Vgl. A. Skrabal und M. Zlatewa, Zeitschr. physik. Chem. 119 (1926), 305.

⁶ Vgl. u. a. O. Dimroth, Ann. Chem. 377 (1910), 132; M. H. Palomaa, l. c., 1913, S. 39.

Die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters ist keine additive Funktion aus Alkyl und Acyl, vielmehr beeinflussen sich die beiden Esterkomponenten gegenseitig. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Verhältnisse auch bei der Veresterung so liegen. Seit den bekannten Untersuchungen von N. Menschutkin hat man vielfach geglaubt, die Alkohole nach ihrer Veresterungsgeschwindigkeit in eine allgemein gültige Reihe ordnen zu können. Vor kurzem haben aber P. Petrenko-Kritschenko, W. Bogatsky und N. Lubman¹ gezeigt, daß diese Reihe mit der Natur der Säure, mit der der Alkohol verestert, nicht nur bloß variiert, sondern sich sogar umkehren kann. Was für die Veresterungsgeschwindigkeit hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von Säurekomponente und Alkoholkomponente extramolekular gilt, gilt für die Verseifungsgeschwindigkeit intramolekular.

Zusammenfassung.

Es wurde die saure und alkalische Verseifung der Essigsäureester verschiedener Alkohole in wässriger Lösung bei 25° mit folgendem Ergebnis gemessen:

Ester	k_a	k_s
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1.57	0.00360
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	0.090	0.00758
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	82.0	0.00469
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	11.8	0.00654

Die saure Verseifung wurde nach der üblichen Methode, die von Phenylacetat und Benzylacetat in an Ester gesättigter Lösung gemessen. Die alkalische Verseifung des Phenylacetats wurde mit Phenolat, die der anderen Ester mit Alkali vorgenommen.

Im Anschluß an die Experimentaluntersuchungen wurde die Frage der Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Alkoholkomponente des Esters erörtert.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 115 (1925), 289.

Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Tetracetylpentaerythrits

Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. und Maria Zlatewa

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Experimenteller Teil.

Vorliegende Arbeit ist als eine Vorstudie zur Lösung des vieluntersuchten Problems der Glyzeridverseifung gedacht. Während die Ester des Glyzerins bei ihrer Verseifung isomere Zwischenstufen durchlaufen, liefern die Ester des Pentaerythrits $C(CH_2OH)_4$ keine isomeren Zwischenprodukte, was aus der sichergestellten Gleichwertigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen hervorgeht. Die von uns vorgenommene Verseifung des Tetracetylpentaerythrits repräsentiert daher den denkbar einfachsten Fall der stufenweisen Verseifung des Esters eines vierwertigen Alkohols und ihre Erledigung vor der Erforschung der Triacetinverseifung entspricht dem Grundsatz, zur Lösung einer Aufgabe den einfachen Fall vornächst vorzunehmen.

Das Tetracetat des Pentaerythrits ist nach B. Tollens und P. Wigand¹ sehr leicht, in guter Ausbeute und von großer Reinheit herzustellen. Von der Reinheit unseres Präparates haben wir uns durch Vornahme der Acetylbestimmung überzeugt. Als fester Körper ist der Ester auch leicht zu dosieren. Seine Löslichkeit in Wasser von 25° ist eine genügende. Sie beträgt nach unseren Bestimmungen 0.027 Mole oder 0.108 Äquivalente pro Liter. Für kinetische Versuche ist der Ester somit ein ideales Versuchsobjekt.

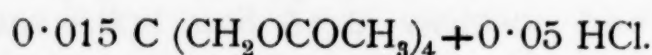
Die folgenden zwei, bei 25° angestellten Versuche gelten der saueren Verseifung. Zur Analyse wurden 25 cm³ mit Baryt und Phenolphthalein titriert. Die Berechnung der Konstante k'_{ac} erfolgte aus dem Titer T in Äquivalenten pro Liter nach:

$$k'_{ac} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{T_\infty - T_1}{T_\infty - T_2},$$

wo die Zeitdifferenz $(t_2 - t_1)$ in Minuten angegeben erscheint.

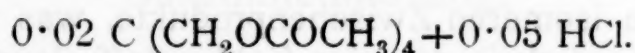
¹ Lieb. Ann. der Chemie, 265 (1891), 316.

1. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'_{ae}$
—	0.05128	0.05672	—
534	0.05752	0.05048	0.949
1343	0.07036	0.03764	0.948
879	0.07680	0.03120	0.927
588	0.08044	0.02756	0.918
1426	0.08736	0.02064	0.880
2774	0.09676	0.01124	0.951
1520	0.09972	0.00828	0.873
2845	0.10348	0.00452	0.924
2928	0.10560	0.00240	0.939
∞	0.10800	—	—
			Mittel..0.923

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'_{ae}$
—	0.05040	0.07828	—
290	0.05552	0.07316	1.010
310	0.06080	0.06788	1.053
1250	0.07776	0.05092	0.998
1020	0.08812	0.04056	0.969
420	0.09164	0.03704	0.938
1100	0.09912	0.02956	0.891
1440	0.10692	0.02176	0.923
1415	0.11284	0.01584	0.974
1450	0.11708	0.01160	0.933
1425	0.12012	0.00856	0.926
1505	0.12252	0.00616	0.948
1740	0.12440	0.00428	0.909
1080	0.12528	0.00340	0.925
∞	0.12868	—	—
			Mittel..0.953

Neben deutlichen Versuchsfehlern lassen die Äquivalentkonstanten vielleicht ein geringes Gefälle erkennen. In groben Zügen ist aber k_{ae} wie bei der Triacetinverseifung konstant. Das war nach allen bisherigen Erfahrungen zu erwarten.

Bringen wir auf den natürlichen Logarithmus und reduzieren auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure, so folgt als Mittel aus beiden Messungen:

$$k_{ae} = 0.00432.$$

Dieses k_{ac} ist zugleich die konstante Gruppengeschwindigkeit κ , mit welcher das Acetyl aus den vier Estern des Pentaerythrits herausverseift. Die vier Konstanten der Stufenverseifung sind daher:

$$k_1 = 4 \kappa = 0.01728$$

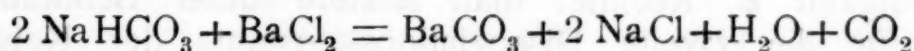
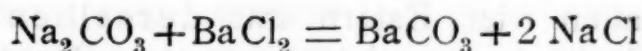
$$k_2 = 3 \kappa = 0.01296$$

$$k_3 = 2 \kappa = 0.00864$$

$$k_4 = \kappa = 0.00432.$$

Die alkalische Verseifung wurde mit Soda vorgenommen. Temperatur und Zeiteinheit sind dieselben wie bei der saueren Verseifung. Die angewandten 0.015 Mole Ester wurden in 950 cm^3 Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung auf 25° gekühlt und mit der Sodalösung auf 1000 cm^3 aufgefüllt. Nach dem Durchmischen wurde die erste Probe (50 cm^3) gezogen.

Die Fixierung der Lösung erfolgte mit $BaCl_2$ -Lösung nach:¹



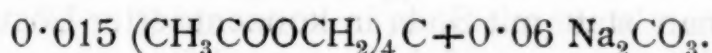
und die Analyse durch Titration des Bariumcarbonatniederschlags. Unter V findet sich sein Äquivalent in Kubikzentimetern 0.1 norm. HCl.

Die Berechnung der Äquivalentkonstante k_{ac} erfolgte nach der Gleichung:²

$$k_{ac} = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ a \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\}$$

wo $a = 0.06$ die Anfangskonzentration des Na_2CO_3 und des Esters in Äquivalenten und $(a - x)$ die laufende Äquivalentkonzentration ist.

3. Versuch.

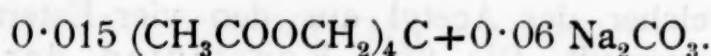


$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^3 k_{ac}$
—	54.16	0.04832	—
5	52.83	0.04566	3.1
10	50.72	0.04144	3.7
50	46.03	0.03206	3.3
40	43.94	0.02788	3.5
40	42.35	0.02470	3.9
60	40.87	0.02174	3.5
			Mittel.. 3.5

¹ A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatshefte für Chemie, 45 (1924), 95.

² A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

4. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^3 k_{ac}$
—	52.00	0.04400	—
10	50.58	0.04116	2.7
10	49.20	0.03840	3.5
20	47.16	0.03432	3.7
20	46.05	0.03210	2.7
40	43.90	0.02780	3.6
40	42.55	0.02510	3.3
60	40.92	0.02184	3.6
60	39.75	0.01950	3.6
120	38.29	0.01658	3.3
			Mittel.. 3.33

Die Äquivalentkonstanten sind so gut wie konstant, das Acetyl verseift aus allen vier Estern mit derselben Gruppengeschwindigkeit α . Rechnet man letztere unter Benutzung von 6.10^{-11} für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure auf $[\text{OH}'] = 1$ um, so folgt als Mittel aus beiden Messungen:

$$\alpha = \frac{3.42 \cdot 10^{-3} \cdot 6.10^{-11}}{10^{-14}} = 20.5.$$

Hieraus folgt für die vier Konstanten der alkalischen Stufenverseifung:

$$k_1 = 4 \alpha = 82.0$$

$$k_2 = 3 \alpha = 61.5$$

$$k_3 = 2 \alpha = 41.0$$

$$k_4 = \alpha = 20.5.$$

Würde man statt mit Soda in konzentrierter Lösung mit Lauge in verdünnter Lösung verseift haben, so hätte man voraussichtlich ein etwas größeres α gefunden. Nach zahlreichen Messungen aus unserem Institute mit Methylacetat und Äthylacetat einerseits, $0.05 \text{Na}_2\text{CO}_3$ pro Liter andererseits ist die in diesen Lösungen gefundene Konstante rund 1.3 mal kleiner als die Konstante, die man bei der Verseifung mit Natron findet. Läßt man dieses Verhältnis auch für Pentaerythritacetat gelten, so würde die Verseifung des letzteren mit Natron vermutlich

$$\alpha = 26.6$$

ergeben haben.

Theoretischer Teil.¹

Nach vielfachen Untersuchungen² ist das vereinfachende Konstantenverhältnis oder die Konstanz der Gruppengeschwindigkeit bei der sauren und alkalischen Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole wenigstens annäherungsweise erfüllt.

Das findet fürs erste darin seine Begründung, daß die Geschwindigkeit der Esterverseifung mit der Natur der Alkoholkomponente — verglichen mit den Verhältnissen bei der Ätherhydrolyse — nur wenig variiert.

Die folgende Zusammenstellung zeigt einige Werte von k_s und k_a der Acetate verschiedener primärer und sekundärer Alkohole für 25°. Bei mehrwertigen Alkoholen wurden die Werte für das Monacetat genommen, beim Pentaerythrit die Äquivalentkonstante.

Alkohol	k_s	k_a
Methylalkohol	0·00680 *	10·74
Äthylalkohol	0·00658	6·46
Isopropylalkohol	0·00360	1·57
Äthylenglykol	0·00470 J. Meyer ³	16·3 J. Meyer ⁵
„	0·00485 M. H. Palomaa ⁴	—
Glyzerin	0·00420 J. Meyer ³	17·2 J. Meyer ⁵
„	—	20·4 L. Smith ⁶
Pentaerythrit	0·00432	20·5

Die k_s -Werte der mehrwertigen Alkohole sind innerhalb der Versuchsfehler und der aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen (Konzentration des Esters und der Katalysatorsäure) fließenden Differenzen so gut wie gleich, ein Unterschied ist mit einiger Sicherheit jedenfalls nicht festzustellen. Alle Werte fallen ferner zwischen die Koeffizienten für Äthylalkohol einerseits, Isopropylalkohol anderseits. Obwohl also die mehrwertigen Alkohole — bis auf die mittelständige Gruppe des Glyzerins — primär sind, verseifen ihre Ester sauer langsamer als das Acetat des

¹ Von A. Skrabal.

² Vgl. u. a. A. C. Geitel, Journ. prakt. Chem., [2] 55 (1897), 417, 429; 57 (1898), 113.

R. Kremann, Monatsh. f. Chem., 27 (1906), 607.

Jul. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie, 13 (1907), 186, 485; Zeitschr. f. physik. Chem., 66 (1909), 81.

H. S. Taylor, Medd. K. Weten, Nobelinst., 2 (1913), Nr. 34; Centralbl., 1913, II, 1547.

E. Yamasaki, Journ. Amer. Chem. Soc., 42 (1920), 1455.

³ Zeitschr. Elektrochem., 13 (1907), 186 und 485; Zeit. physik. Chem., 66 (1909), 81.

⁴ Ann. Acad. Scient. Fennicae, Serie A, Tom 4, Nr. 2 (1913).

⁵ Zeitschr. physik. Chem., 67 (1909), 257.

⁶ Dasselbst, 102 (1922), 54.

primären Äthylalkohols, eine Erscheinung, die augenscheinlich auf die größere Raumerfüllung bei den mehrwertigen Alkoholen und ihren Estern zurückzuführen ist.

Auch die k_a -Werte der mehrwertigen Alkohole sind innerhalb der Versuchsfehler gleich, sie sind aber — unbeschadet der Raumerfüllung — selbst größer als das k_a des Methylacetats. Das ist zweifellos auf die stärkere Säurenatur der mehrwertigen Alkohole zurückzuführen. Raumerfüllung verzögert, der Säurecharakter der Esterkomponenten beschleunigt die Verseifung. Bei der saueren Verseifung überwiegt in der Regel der erstere, bei der alkalischen Verseifung der letztere Einfluß. Das gilt sowohl hinsichtlich der Säurekomponente¹ als auch der Alkoholkomponente² des Esters.

Das vereinfachende Konstantenverhältnis oder die Konstanz der Gruppengeschwindigkeit stellt nach R. Wegscheider³ einen Grenzfall vor, der bei den Acetaten der angezogenen mehrwertigen Alkohole annähernd erreicht erscheint. Nach demselben Autor⁴ bedingen mäßige Differenzen in den Gruppengeschwindigkeiten auch nur unbedeutende Abweichungen vom einfachen Reaktionsablauf. Die Ursachen der angenäherten Gleichheit der Gruppengeschwindigkeiten sollen diskutiert werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Estern der mehrwertigen Alkohole mit identischen Gruppen. Bezeichnen die κ die Gruppengeschwindigkeiten, so wird für das Acetat des Äthylenglykols

$$k_1 = 2 \kappa_1$$

$$k_2 = \kappa_2$$

und entsprechend für das Acetat des Pentaerythrits

$$k_1 = 4 \kappa_1$$

$$k_2 = 3 \kappa_2$$

$$k_3 = 2 \kappa_3$$

$$k_4 = \kappa_4$$

gelten müssen, wo für jeden der beiden Alkohole die indizierten κ im allgemeinen verschieden sind. Aus den bisher gewonnenen Regeln der Ester- und Ätherverseifung werden sich aber Aussagen über die relativen Werte der κ machen lassen.

Zunächst ist die Verseifungsgeschwindigkeit von der Raumerfüllung und von der Säurestärke der Esterkomponenten — da es sich immer um Acetate handelt — also von der Raumerfüllung und der Säurestärke der Alkoholkomponente abhängig.

¹ Siehe A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 45 (1924), 141, insbes. 148.

² Siehe die gleichzeitig erscheinende Arbeit von A. Skrabal u. A. Hugetz.

³ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 481.

⁴ 29 (1908), 98.

Bleiben wir der Einfachheit halber beim Äthylenacetat, so ist infolge der Raumerfüllung der Acetylgruppen, die in der Regel die Esterverseifung verzögert,¹ die Relation $\kappa_1 < \kappa_2$ zu erwarten.

Entgegengesetzt ist die Relation, die aus der Säurestärke der Alkoholkomponenten fließt. Bezeichnet ∂_1 die Säurestärke des Äthylenglykols nach der ersten Dissoziationsstufe und ∂_e die elektrolitische Dissoziationskonstante des Monacetats des Glykols, so ist für κ_1 das ∂_e , für die zweite Gruppenkonstante κ_2 der Wert von $0.5 \partial_1$ maßgebend. Die beiden Dissoziationskonstanten sind meines Wissens noch nicht gemessen worden, sie sind aber jedenfalls sehr klein. Aus dem bekannten Befunde, wonach die acetylierten Oxycarbonsäuren stärkere Säuren sind als die freien Oxycarbonsäuren, wird man auf $\partial_e > 0.5 \partial_1$ schließen dürfen. Hieraus folgt aber $\kappa_1 > \kappa_2$.

Sowohl die Wirkung der Raumerfüllung als auch die Säurebeeinflussung ist gering. Erstere deshalb, weil sie in der γ -Position zum verseifenden Äthersauerstoff statthat, letztere deshalb, weil ∂_e und $0.5 \partial_1$ sehr klein sind. Beide Einflüsse sind überdies entgegengesetzt gerichtet, so daß sie sich wenigstens teilweise kompensieren. Hieraus folgt zunächst die ungefähre Gleichheit von κ_1 und κ_2 des Äthylenacetats. Weil aber bei der sauren Esterverseifung in der Regel der Raumeinfluß, bei der alkalischen in der Regel der Säureeinfluß überwiegt, so wird man vielleicht bei der ersteren ein $\kappa_1 < \kappa_2$, bei der letzteren ein $\kappa_1 > \kappa_2$ erwarten dürfen. Die Unterschiede sind aber sicher nur sehr unbedeutend, woraus sich der einfache Reaktionsablauf ergibt.

Die gemachten Überlegungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß das Glykolmonacetat im Zuge des Verseifungsvorganges als undissoziierter Esteralkohol auftritt. Bei der Kleinheit von ∂_e ist das selbst bei der alkalischen Verseifung der Fall.

Bei den Estern der viel stärker saueren symmetrischen Dicarbonsäuren tritt hingegen nur bei der saueren Verseifung die Zwischenstufe als undissoziierte Estersäure auf. Hier ist — wenn ∂_1 die Dissoziationskonstante der Dicarbonsäure nach der ersten Stufe und ∂_e die der Estersäure bedeutet — $\partial_e \leq 0.5 \partial_1$ oder in genügender Annäherung² $\partial_e = 0.5 \partial_1$, woraus, was den Säureeinfluß anlangt, $\kappa_1 = \kappa_2$ folgt. Die Raumwirkung ist in Hinblick auf die geringe Raumerfüllung der einfachen Alkyle beim Vollester und Halbester ungefähr dieselbe, so daß sich ebenfalls $\kappa_1 = \kappa_2$ ergibt. Die einfachen Ester der symmetrischen Dicarbonsäuren zeigen daher bei der sauren Verseifung in der Regel den einfachen Reaktionsablauf.

¹ Wird die Raumerfüllung durch Alkyle in der Alkoholkomponente des Esters hervorgerufen, so kann der Ester hinsichtlich der saueren Verseifung »ätherartig« werden, und dann führt die Raumerfüllung zu einer Beschleunigung der Verseifung. Vgl. A. Skrabal und A. M. Hugetz, loc. cit.

² R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16 (1895), 153.

Ganz anders liegt die Sache bei der alkalischen Verseifung dieser Ester, wo das Anion der Estersäure als Zwischenstufe auftritt. Aus den Raumverhältnissen folgt hier zwar die angenäherte Gleichheit von κ_1 und κ_2 , aus dem Säureeinfluß aber eine weitgehende Verschiedenheit der beiden Gruppenkonstanten. Bezeichnen wieder ∂_1 , ∂_2 und ∂_e die beiden Dissoziationskonstanten der Dicarbonsäure und die der Estersäure, so ist für κ_1 der Wert von ∂_e maßgebend, für κ_2 der Wert von $2 \partial_2$.¹ Weil in genügender Annäherung $\partial_e = 0.5 \partial_1$, so muß κ_1 gegenüber κ_2 umso größer sein, je größer $0.5 \partial_1$ gegenüber $2 \partial_2$ ist. Da bei der alkalischen Verseifung der Säureeinfluß gegenüber dem der Raumerfüllung überwiegt, der Säureeinfluß aber in Ansehung der hohen Werte von $0.5 \partial_1$ und $2 \partial_2$ sehr bedeutend ist, so folgt hieraus und aus $0.5 \partial_1 > 2 \partial_2$ die starke Abweichung der alkalischen Verseifung der Dicarbonsäureester vom einfachen Reaktionsablauf.

Diese starke Abweichung oder die Langsamkeit der alkalischen Verseifung der Esteranionen gegenüber der raschen der Neutralester hat zuerst J. H. van t'Hoff, dann E. Fischer und später namentlich Jul. Meyer auf die Coulomb'schen Kräfte zurückzuführen versucht.² In der Tat folgt sie aber aus dem wiederholt festgestellten Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der alkalischen Esterverseifung und der Säurestärke der Esterkomponenten. Der Oxalsäuremethylester verseift mit Alkali darum sehr viel rascher als das Esteranion der Oxalsäure, weil er sich von einer sehr viel stärkeren Säure herleitet als letzteres. Wo — wie beim Methylester der Diacetylweinsäure³ — die Stärke der Säure des Neutralesters und die des Esteranions ungefähr gleich ist, verseift auch das Methyl aus dem Neutralester mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit wie aus dem Esteranion, trotz der elektrostatischen Wirkungen.

Die Coulomb'schen Kräfte spielen zwar in der Kinetik auch eine Rolle, ihre Wirkung ist aber von einer ganz anderen Größenordnung. Letztere ist dieselbe wie die der »Neutralsalzwirkung« oder — wie man richtiger sagen soll — »Elektrolytwirkung«. Diese Auffassung habe ich bereits vor acht Jahren geäußert,⁴ und die neuere Entwicklung der Ionentheorie, namentlich durch P. Debye und E. Hückel, hat sie bestätigt.

Neben der Wirkung der Raumerfüllung und der Säurewirkung der Esterkomponenten sind noch zwei weitere Wir-

¹ Die Faktoren 0.5, beziehungsweise 2 folgen sowohl aus kinetischen, wie statischen als auch statistischen Überlegungen. Vgl. E. Q. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 1503; A. Skrabal und G. Muhry, Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 47; J. N. Brönsted und K. Pedersen, Zeitschr. physik. Chem., 108 (1924), 185.

² Literatur bei R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem., 36 (1915), 471.

³ A. Skrabal und L. Mehr, Daselbst. 43 (1922), 645.

⁴ A. Skrabal, Daselbst, 39 (1918), 741.

kungen für die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmend. Eine Häufung der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel wirkt beschleunigend, ein hoher Symmetriegrad der verseifenden Molekel verzögernd auf die Gruppengeschwindigkeit der Verseifung.

Das folgt insbesondere aus der saueren Hydrolyse der Äther. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Gruppengeschwindigkeit der ersten Stufe der sauren Verseifung bei 25° für eine Anzahl von Äthern:¹

$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Sehr klein	$4 \cdot 68 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 0 \cdot 10^3$

Mit der Zahl der in die Methanmolekel eingeführten Äthoxyle steigt die Gruppengeschwindigkeit anfangs sehr beträchtlich, um mit der Einführung des vierten Äthoxyls wieder zu fallen. Zweifellos ist die relative Langsamkeit der Hydrolyse des Orthokohlensäureäthers mit dem hohen Symmetriegrad und der damit verbundenen Stabilität seiner Molekel erklärt.

Der anfängliche starke Anstieg ist nur zu einem Teil auf die Häufung der reaktionsfähigen Gruppen zurückzuführen, zu einem anderen auf die fortschreitende Dehydrierung des die Äthersauerstoffe tragenden Kohlenstoffatoms, mit welcher die Geschwindigkeit der Ätherhydrolyse wächst.

Die folgende Reihe ist aber frei von diesem Einfluß und zeigt dennoch das gleiche Bild:

$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Klein	$7 \cdot 5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 0 \cdot 10^3$

Hier ist der anfängliche Anstieg wesentlich geringer, der schließliche Abfall aber noch deutlicher.

Daß die Reaktionsfähigkeit rascher als der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen entsprechend ansteigt, ist aus sterischen Gründen verständlich, ebenso die kinetische Stabilität hochsymmetrischer Gebilde. Der stabilisierende Einfluß der Symmetrie ergibt sich besonders deutlich aus der Geschwindigkeit der Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits.²

Der Häufungseinfluß und der Symmetrieeinfluß muß sich auch bei der Esterverseifung geltend machen, nur in sehr viel geringerem Ausmaße, weil die Geschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung im allgemeinen weniger differenziert sind als

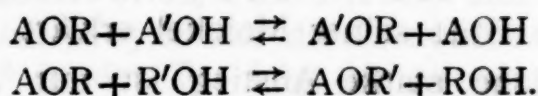
¹ Siehe A. Skrabal und Mitarbeiter, Zeitschr. physik. Chem., 99 (1921), 290 und 111 (1924), 98; Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 9; 45 (1924), 13, 19 und 95.

² Siehe A. Skrabal und M. Zlatewa, Zeitschr. physik. Chem., 119 (1926), 305.

die der Ätherhydrolyse. Was den Häufungseinfluß anlangt, so kommt noch hinzu, daß letzterer bei den angezogenen Äthern deshalb so bedeutend ist, weil die reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel geminal gebunden erscheinen, also dichter gepackt sind als die Acetyle in den Estern unserer mehrwertigen Alkohole, welche Ester die reaktionsfähigen Gruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden haben.

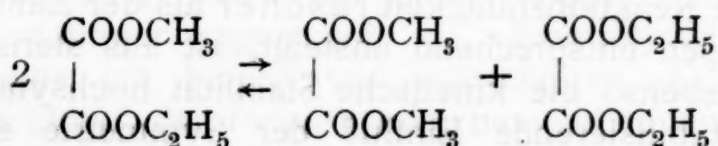
Was diese beiden Einflüsse betrifft, so folgt für das Äthylen-diacetat aus dem Häufungseinfluß $\kappa_1 > \kappa_2$, aus dem Symmetrieeinfluß $\kappa_1 < \kappa_2$, da das Diacetat von höherem Symmetriegrad ist als das Monacetat. Beide Einflüsse sind also nicht nur gering, sondern überdies auch entgegengesetzt gerichtet, woraus abermals die angenäherte Gleichheit von κ_1 und κ_2 hervorgeht.

Endlich ist noch ein letztes Moment in Erwägung zu ziehen. Es ist dies die Erscheinung der »Umesterung«. Werden Acyle mit A , Alkyle mit R bezeichnet, so versteht man darunter Reaktionen vom Typus:



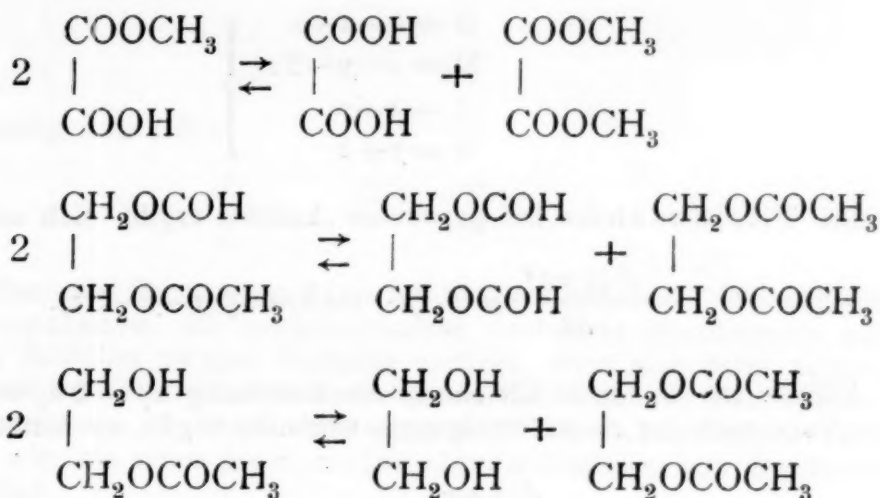
Die Umesterung, über welche eine reichhaltige Literatur¹ vorliegt, ist ein der Esterverseifung vollkommen analoger Vorgang. Sie wird gleich letzterem sowohl durch Säuren als auch durch basische Stoffe (Ätzkalien, Alkalicarbonate, Alkoholate) katalytisch beschleunigt. Die saure Umesterung durch Alkohol wurde vor kurzem von B. Dasannacharya und J. J. Sudborough² auch kinetisch verfolgt.

Bei den Estern mehrwertiger Säuren und Alkohole wird die Mannigfaltigkeit der Umesterungserscheinungen noch durch die folgenden, an der Oxalsäure und am Glykol exemplifizierten Reaktionstypen vermehrt:



¹ Siehe hierüber bei A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 39 (1918), 759 und ferner: A. Wiens, Ann. Chem., 253 (1889), 289; L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique, 1902, 445 nach Ch. Centralbl., 1902, II, 928; L. Claisen, Ber., 20 (1887), 646; T. Purdie, Ber., 20 (1887), 1554; C. A. Bischoff u. A. v. Hendenström, Ber., 35 (1902), 3431; F. Goldschmidt, Zeitschr. Elektrochem., 10 (1904), 221; T. Purdie und W. Marshall, Journ. Chem. Soc., 53 (1887), 391; E. Emmet Reid, Amer. Chem. Journ., 45 (1911), 479; B. T. Brooks und J. Humphrey, Journ. Ind. Engin. Ind., 9 (1917), 750 nach Centralbl., 1918, II, 910; T. S. Patterson und C. Dickinson, Chem. Soc. Proc., 17 (1901), 4; E. Fischer und M. Bergmann, Ber., 52 (1919), 830; J. J. Sudborough und D. D. Karvé, Journ. Indian Inst. of Science, 5 (1922) 1 nach Chem. Centralbl., 1923, I, 295.

² Journ. Indian. Inst. of Sci., 4 (1921), 181 und Journ. Amer. Chem. Soc., 46 (1924), 1627.



Vor einiger Zeit hat M. Bergmann aus dem Nachlasse von E. Fischer eine Reihe von Arbeiten¹ veröffentlicht, die sich mit obigen Umesterungserscheinungen befassen. E. Fischer betont nicht nur das Statthaben dieser Reaktionen und die Leichtigkeit ihrer katalytischen Beschleunigung, sondern insbesondere auch ihre Umkehrbarkeit. Hierzu möchte ich bemerken, daß ich einige Zeit vorher diese Reaktionen und ihre Reversibilität sowohl aufgezeigt als auch den numerischen Wert ihrer Gleichgewichtskonstanten aus den Konstantenverhältnissen der Stufenverseifung und Stufenveresterung hergeleitet habe.²

Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Umesterungsreaktionen unter den Bedingungen der meßbaren sauren und alkalischen Verseifung in wässrigem Medium mit einer derartigen Geschwindigkeit verlaufen, daß sie in die Stufenverseifung mit hineinspielen. Immerhin sollte die Möglichkeit ihres Verlaufes in Betracht gezogen werden. Ob sie tatsächlich in merklichem Ausmaße bei der Verseifung statthaben, wird ein Ausbau der Analysenmethode³ zu zeigen vermögen.

Ein Stattfinden der Umesterungsreaktionen würde den einfachen Reaktionsablauf nicht stören, sondern ihn vielmehr begünstigen.

Um das zu zeigen, betrachten wir die folgenden Simultanreaktionen zwischen Diacetat D, Monacetat M, Glykol G und Essigsäure A, welche Buchstaben gleichzeitig auch die laufenden Konzentrationen dieser Stoffe bedeuten sollen:



Bezeichnen k_1 und k_2 die Konstanten der Stufenverseifung, x , y und z die Umsatzvariablen der drei Reaktionen und a die Anfangskonzentration des Diacetats, das zur Reaktion gebracht werden soll, so ist:

¹ Emil Fischer mit M. Bergmann, H. Bärwind, E. Pfähler und F. Brauns, Ber. Chem. Ges., 53 (1920), 1589, 1606, 1621 und 1634.

² Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

³ Siehe A. Skrabal, Daselbst, 37 (1916), 137 und J. P. Treub, Journ. de Chim. phys., 16 (1918), 107.

$$\left. \begin{aligned} D &= a - x + z \\ M &= x - y - 2z \\ A &= x + y \\ G &= y + z \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Titerzunahme bei gegebener Azidität ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_1(a-x+z) + k_2(x-y-2z). \quad (5)$$

Führen wir in diese Gleichung die Beziehung $k_1 = 2k_2 = 2k$ ein, welche, unserer Voraussetzung nach, wenigstens angenähert gilt, so resultiert:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k[2a - (x+y)], \quad (6)$$

also der einfache Reaktionsablauf, unabhängig von z und damit von der Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion (3).

Das kann nicht befremden, denn die Reaktion (3) ist von keiner »Säure-tönung« begleitet, ihr Verlauf vermag daher an $d(x+y)/dt$ nichts zu ändern, wenn das Acetyl aus D und M mit der gleichen Gruppengeschwindigkeit herausverseift.

Wenn aber x_1 und x_2 merklich verschieden sind, so wird auch hierdurch an dem Reaktionsablauf nicht viel geändert. Um dies zu zeigen, nehmen wir den extremsten Fall als gegeben an. Wir wollen voraussetzen, daß sich das Umesterungsgleichgewicht mit überragender Geschwindigkeit einstelle. Alsdann ist

$$\frac{M^2}{GD} = \frac{(x-y-2z)^2}{(a-x+z)(y+z)} = K \quad (7)$$

während des ganzen Reaktionsverlaufes konstant.

Wie ich früher gezeigt habe,¹ besteht zwischen der Konstante K des »Esteralkoholgleichgewichtes« und den Konstantenverhältnissen $n = k_1 : k_2$ der Stufenverseifung und $n' = k'_1 : k'_2$ der Stufenveresterung die Beziehung:

$$K = nn' \quad (8)$$

Das K ist eine Gleichgewichtskonstante, sein Wert daher ein gegebener. Er beträgt im vorliegenden Fall $K = 4$. Setzen wir dieses K in (7) ein, so folgt für die Umsatzvariable z der raschen Reaktin (3):

$$z = \frac{(x+y)^2}{4a} - y. \quad (9)$$

Innerhalb der Beziehung $nn' = 4$ kann sowohl n als auch n' jeden beliebigen, zwischen 0 und ∞ gelegenen Wert haben. Den Reaktionsverlauf für diese beiden Grenzfälle wollen wir berechnen.

Der Grenzfall $n = \infty$ folgt aus $k_2 = 0$. Dann ist aber auch $y = 0$ und

$$z = \frac{x^2}{4a}. \quad (10)$$

Essigsäure wird nur nach Reaktion (1) gebildet, und die Titerzunahme mit der Zeit ist daher

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x + z)$$

oder nach Einsetzung von (10):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(2a - x)^2}{4a} \quad (11)$$

Das ist aber die Form einer bimolekularen Reaktion. Die bimolekulare Rechnung wird konstante, die monomolekulare fallende Koeffizienten ergeben. Daß keine echte Reaktion zweiter Ordnung vorliegt, wird sich darin zeigen, daß die nach dem gewöhnlichen Ansatz berechneten bimolekularen Koeffizienten von der Anfangskonzentration a nicht unabhängig sind. Die wahre Geschwindigkeitskonstante k_1 ist wie die einer monomolekularen Reaktion von der Dimension einer reziproken Zeit.

Der Grenzfall $u = 0$ folgte aus $k_1 = 0$. Alsdann ist auch $x = 0$ und nach (9)

$$z = \frac{y^2}{4a} - y \quad (12)$$

Essigsäure wird nur nach Reaktion (2) gebildet, und die Titerzunahme beträgt

$$\frac{dy}{dt} = -k_2 (y + 2z)$$

oder nach Einsetzung von z aus (12):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_2}{2a} (2a - y)y \quad (13)$$

Das ist die Form einer autokatalytisch beschleunigten monomolekularen Reaktion, die einfache monomolekulare Rechnung wird ansteigende Koeffizienten ergeben. Die wahre Geschwindigkeitskonstante k_2 ist wieder von der Dimension einer reziproken Zeit.

Das allgemeine Bild der Reaktion ist also dasselbe, ob Umesterung statthat oder nicht: Der nach Äquivalenten berechnete Koeffizient ist für $k_1 = 2k_2$ konstant, er fällt für $k_1 > 2k_2$ und steigt für $k_1 < 2k_2$. Für ein angenähertes $k_1 = 2k_2$ oder $x_1 = x_2$ wird die Abweichung vom einfachen Reaktionsablauf nur unbedeutend sein. Statthabende Umesterung wird den Gang der Koeffizienten mäßigen müssen.

Der Fall $k_1 = 2k_2$ ist auch hinsichtlich der unter gleichzeitiger Umesterung verlaufenden Stufenverseifung ein ausgezeichneter. Führen wir nämlich dieses Konstantenverhältnis in die für die Simultankonzentrationen der Stufenverseifung geltenden Gleichungen ein,¹ so folgt aus letzteren in unserer Bezeichnungsweise:

$$\frac{M^2}{GD} = 4 \quad (14)$$

Damit ist gesagt, daß für $k_1 = 2k_2$ die im Zuge der Stufenverseifung entstehenden Stoffe in Konzentrationen auftreten, welche der Gleichgewichtsbedingung der Umesterungsreaktion von vornherein Genüge leisten.

Während bei rascher Umesterungsgeschwindigkeit die Umesterungsreaktion im Zuge der Stufenverseifung bei $k_1 \sim 2k_2$ statthaben kann, muß sie bei $k_1 = 2k_2$ infolge der Lage des Umesterungsgleichgewichtes ausbleiben. Das vereinfachende Konstantenverhältnis $k_1 = 2k_2$ ist, wenn man so sagen darf, das zweckmäßigste, es führt direkt und damit auf dem kürzesten Weg zum Gleichgewichte. Daß es auch das unveränderlichste ist, habe ich schon seinerzeit dargetan.

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 37 (1916), 137, die Gleichungen 36 und 37 auf p. 147.

Mannigfaltiger als beim Glykolacetat sind die Umesterungserscheinungen bei den Essigsäureestern des Pentaerythrits. Sie sind hier analog geartet wie bei den gechlorten Methanen, an welchen F. Martin und O. Fuchs¹ die Theorie entwickelt haben. An dem einfachen Reaktionsablauf vermögen sie aber nichts zu ändern.

Was die die Verseifung beeinflussenden Momente — Raumerfüllung, Säureeinfluß, Häufungseinfluß und Symmetriegrad — anlangt, werden diese auch beim Pentaerythritacetat in ihrer Wirkung sich gegenseitig kompensieren und derart zur angenäherten Gleichheit der vier κ führen.

Verglichen mit den Verhältnissen beim Äthylendiacetat wird die Wirkung der Raumerfüllung eine geringere sein, weil sie in δ -Position zum Äthersauerstoff statthat, Säureeinfluß, Häufungseinfluß und Symmetriegrad werden sich etwas stärker geltend machen.

Für das Studium der vier Einflüsse sind die Ester des Pentaerythrits ein ganz besonders geeignetes Versuchsobjekt. Die vier Acetate dieses Alkohols sind voraussichtlich alle fest und durch Krystallisation leicht zu reinigen, zum Unterschied von dem flüssigen Halbester des Äthylenglykols, bei welchem die Möglichkeit der Umesterung im Zuge der Reinigungsoperationen besteht. Aus den Anfangsgeschwindigkeiten der vier Acetate des Pentaerythrits müssen sich aber die Werte $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ und κ_4 mit genügender Genauigkeit und Sicherheit ermitteln lassen. Wir haben die Darstellung und Verseifung der vier Acetate in unser Arbeitsprogramm aufgenommen.

Wesentlich komplizierter liegen die Dinge bei den Estern von mehrwertigen Alkoholen mit ungleichen Gruppen. Hierher gehört vor allem das Glyzerin. Die Bedingungen für den einfachen Reaktionsablauf der Triglyzeridverseifung hat R. Wegscheider² entwickelt. Bezeichnen die κ die Gruppengeschwindigkeiten, die Indexe 1, 2, 3 die Verseifungsstufe, die Strichlierung des κ die Verseifung von der sekundären Alkoholgruppe und der Strich über dem κ die Verseifung aus einem unsymmetrischen Esteralkohol, so lauten diese Bedingungen:

$$2 \kappa_1 + \kappa'_1 = 3 \kappa$$

$$2 \kappa_2 = \bar{\kappa}_2 + \bar{\kappa}'_2 = 2 \kappa$$

$$\bar{\kappa}_3 = \kappa'_3 = \kappa.$$

Die aus den oben dargelegten Einflüssen sich ergebenden Bedingungen für den einfachen Reaktionsablauf sind hinsichtlich

¹ Zeitschr. Elektrochem., 27 (1921), 150. Siehe hierzu R. Wegscheider Ebenda. 28 (1922), 99.

² Monatsh. f. Chem., 29 (1908), 83 und 233. Vgl. auch R. Wegscheider, Zeitschrift f. physik. Chem., 35 (1901), 513 und Monatsh. f. Chem. 27 (1900), 693.

der identischen Gruppen auch bei den Glyzeriden sehr wahrscheinlich erfüllt.¹ Bei den Glyzeriden tritt aber noch die Ungleichheit der Alkoholgruppen des Glyzerins als ein bestimmendes Moment hinzu.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen verseifen — sauer und alkalisch — die Acetate sekundärer Alkohole wesentlich langsamer als die der primären. Das gilt sowohl für die einfachen Ester als auch für die Ester mit gehäuften Acetylgruppen, wie aus folgenden, für 25° geltenden Gruppengeschwindigkeiten hervorgeht:

Ester	k_s	k_a
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0·00658	6·46
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	0·00360	1·57
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_2$	0·00402	476·0
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CHCH}_3$	0·00325	48·0

Der Unterschied ist bei der alkalischen Verseifung gewaltig, bei der saueren geringer, aber immer noch wesentlich. Man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß auch bei der Glyzeridverseifung die κ' wesentlich kleiner sind als die κ , und daß daher die Wegscheider'schen Bedingungen für den einfachen Reaktionsablauf der Glyzeridverseifung nicht erfüllt sind. Indem E. Yamasaki² den von ihm gefundenen einfachen Reaktionsablauf der saueren Glyzeridverseifung auf die Gleichheit von κ und κ' zurückführt, auf welche Gleichheit er aus den Ergebnissen der Messungen von A. de Hemptine³ und R. Löwenherz,⁴ wonach die saure Verseifung der Ester derselben Carbonsäure und verschiedener Alkohole von der Natur der letzteren unabhängig sein soll, schließt, stützt er sich auf ein unzulängliches Versuchsmaterial und einen durch neuere Messungen widerlegten Satz.

Nimmt man an, daß die Glyzeride, wie hinsichtlich der Absolutwerte von k_s und k_a , auch hinsichtlich des Verhältnisses primär:sekundär in der Mitte zwischen den einfachen Acetaten und den Geminolacetaten gelegen sind, so ergeben sich die Relationen:

	Sauere Verseifung	Alkalische Verseifung
$\kappa' : \kappa$	0·665	0·156

Diese Verhältniszahlen können natürlich keinen Anspruch auf ziffermäßige Richtigkeit erheben, sie sind lediglich Zahlen, die aus

¹ Das heißt: Es ist angenähert $\kappa_1 = \kappa_2 = \overline{\kappa_2} = \overline{\kappa_3} = \kappa$ und ebenso angenähert $\kappa'_1 = \overline{\kappa'_2} = \kappa'_3 = \kappa'$.

² Journ. Amer. Chem. Soc., 42 (1920), 1455.

³ Zeitschr. f. physik. Chem., 13 (1894), 561.

⁴ Ebenda. 15 (1894) 389.

Analogiegründen einigermaßen wahrscheinlich sind, jedenfalls aber wahrscheinlicher als $\kappa' : \kappa = 1$.

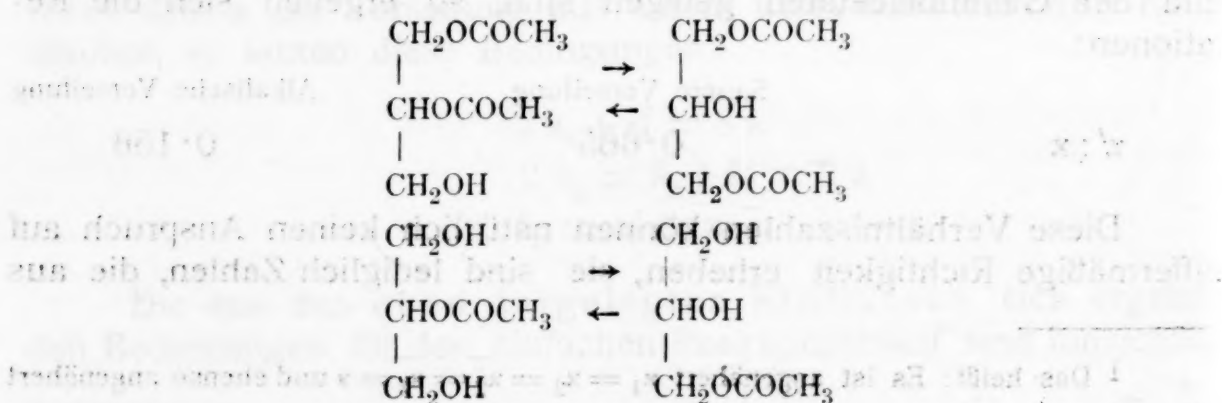
Indem die Acetyls der primären Gruppen rascher verseifen als die der sekundären, nimmt im Zuge der Triglyzeridverseifung die Zahl der reaktionsträgen Gruppen im Verhältnis zur Zahl der reaktionsfähigeren zu, und die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten sollten daher einen fallenden Gang zeigen, der bei der alkalischen Verseifung stärker ausgeprägt sein müßte als bei der saueren. In der Tat lassen die Konstanten der alkalischen Triacetinverseifung bei L. Smith¹ einen deutlichen Gang erkennen, während ein solcher bei der saueren Verseifung des Triacetins bisher noch nicht sichergestellt wurde.

Sowohl der einfache Reaktionsablauf bei der saueren Verseifung, als auch der Gang der Konstanten bei der alkalischen Triglyzeridverseifung, der offenbar geringer ist, als auf Grund der Relation $\kappa' : \kappa = 0.156$ zu erwarten wäre, machen es wahrscheinlich, daß bei der Triglyzeridverseifung Vorgänge im Spiele sind, die im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Es liegt nahe, an die Umesterung zu denken. Während alle bisher besprochenen Umesterungsreaktionen extramolekulare Vorgänge waren, zu deren Verlauf zwei Moleküle verschiedener Stoffe oder desselben Stoffes erforderlich sind, ist bei den mehrwertigen Stoffen mit verschiedenen Gruppen auch eine intramolekulare Umesterung möglich, beim Glycerin die Wanderung eines Acyls von der einen an die andere Alkoholgruppe. Die intramolekulare Umesterung scheint viel leichter, also rascher vor sich zu gehen als die extramolekulare.

Auf die große Leichtigkeit, mit welcher Acyl in den Glyceriden wandert, hat E. Fischer² verwiesen, und L. Smith³ hat diese Acylwanderung in Hinblick auf den Vorgang der Triglyzeridverseifung erwogen.

Wenn die Acyle der primären Alkoholgruppen rascher verseifen als die der sekundären, so kann das zum Verlauf folgender intramolekularer Umesterungsreaktionen Veranlassung geben:



¹ Zeitschr. physik. Chem., 102 (1922), 54.

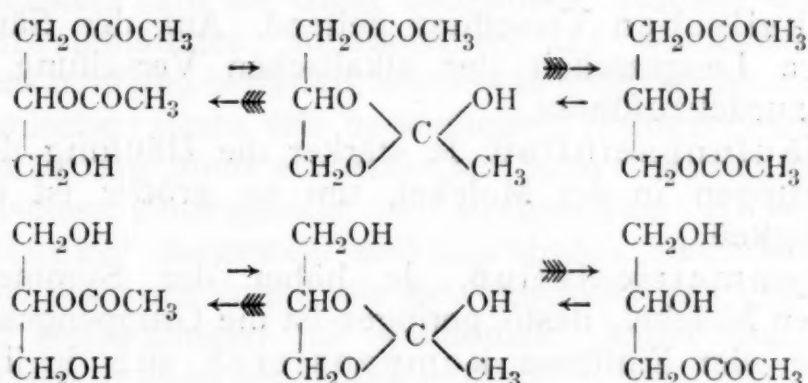
² Ber. chem. Ges., 53 (1920), 1621 und 1634.

³ Loc. cit.

Der Verlauf dieser Reaktionen ist mit einer Regenerierung der reaktionsfähigen Gruppen gleichbedeutend und muß den Konstantengang mäßigen, also im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Von dem Studium der Statik und Kinetik dieser Umesterungsreaktionen hätte man eine wesentliche Förderung des Problems der Glyzeridverseifung zu erwarten.

Über den Mechanismus der Acylwanderung hat sich bereits E. Fischer Gedanken gemacht, indem er sich die Wanderung über Orthocarbonsäurederivate verlaufend vorstellt. Nach meinen Erfahrungen bei der Hydrolyse der Äther der Orthocarbonsäuren und der Orthoaldehyde, die über ähnliche Zwischenstufen verläuft wie die Acylwanderung, halte ich die Fischer'sche Auffassung für durchaus berechtigt. Die Acylwanderung wäre demnach durch folgende Formelbilder¹ zu beschreiben:



wo die gefiederten Pfeile die Gleichgewichtslage andeuten.

L. Smith hat gefunden, daß die Monacetine, unabhängig von ihrer Darstellungsmethode, immer dieselbe Verseifungsgeschwindigkeit zeigen. Die von ihm in Ansehung dieser Sachlage ventilerte Möglichkeit, daß der Zwischenkörper, das »Orthoacetin«, in der wässrigen Lösung des α - und β -Monacetins bei Gegenwart von Hydroxylion der einzig reagierende Körper ist, halte ich aber darum für ausgeschlossen, weil das Orthoacetin nach meinen Erfahrungen bei der Verseifung der Orthocarbonsäureäther und der Acetale ganz anderen Verseifungsgesetzen unterworfen sein muß als ein Ester. Die Monacetine verhalten sich aber bei der Verseifung nicht anders als die übrigen Essigsäureester. Das Orthoacetin kann daher an der Verseifung selbst keinen Anteil haben, sondern allein als ephemerer Zwischenstoff den Übergang der isomeren Acetine ineinander vermitteln.

¹ Diese und andere bei Smith wiedergegebene Formeln sind durch Druckfehler entsteht.

Zusammenfassung.

Es wurde der Tetracetylpentaerythrit in wässriger Lösung bei 25° sauer und alkalisch verseift und für beide Verseifungen der einfache Reaktionsablauf gefunden.

Im Anschluß an die Messungen wurden die Ursachen für das Auftreten des einfachen oder angenähert einfachen Reaktionsablaufes bei der Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole (Äthylenglykol, Pentaerythrit, Glyzerin) erörtert.

Es wurde gezeigt, daß die Gruppengeschwindigkeit von folgenden Umständen beeinflusst wird:

1. Raumerfüllung. Je größer die Raumerfüllung der verseifenden Molekel, desto geringer ist die Gruppengeschwindigkeit.

2. Säureeinfluß. Je stärker der Säurecharakter der Esterkomponenten (Säurekomponente und Alkoholkomponente), um so rascher ist die Verseifung. Der Säureeinfluß macht sich namentlich bei der alkalischen Verseifung geltend. Auf den Säureeinfluß ist die relative Langsamkeit der alkalischen Verseifung der Esteranionen zurückzuführen.

3. Häufungseinfluß. Je stärker die Häufung der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel, um so größer ist die Gruppengeschwindigkeit.

4. Symmetrieeinfluß. Je höher der Symmetriegrad der verseifenden Molekel, desto geringer ist die Gruppengeschwindigkeit.

Diese vier Einflüsse kompensieren sich in ihrer Wirkung und führen darum, namentlich bei den Estern der Alkohole mit identischen Gruppen (Äthylenglykol und Pentaerythrit), zur angenäherten Gleichheit der Gruppengeschwindigkeiten und damit zum einfachen Reaktionsablauf. Etwaige »Umesterungsreaktionen« können nur im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Bei den Estern der Alkohole mit ungleichen Gruppen (Glyzerin) ist ein fallender Gang der nach Äquivalenten berechneten Konstanten zu erwarten, welcher Gang bei der alkalischen Verseifung stärker sein sollte als bei der sauren. Bei diesen Estern tritt aber noch ein anderer möglicher Vorgang in Erscheinung: Die »intramolekulare Umesterung« oder die »Acylwanderung in der Molekel«. Das Statthaben einer solchen Acylwanderung muß den Gang der Konstanten mäßigen, also wieder im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Über Chinonschwefelimine

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1926)

Die große Bedeutung, die der chinoiden Bindung in aromatischen Kernen infolge ihrer chromophoren Natur zukommt, ließ die Aufgabe lohnend erscheinen, Verbindungen in der Chinoniminreihe herzustellen, deren Imidwasserstoff durch einen aromatischen Rest substituiert ist. Derartigen Derivaten schien um so mehr Interesse zukommen, als der Chinonimintypus bekanntlich den Stammkörper von einigen Farbstoffklassen darstellt.

Mit Rücksicht auf im Gang befindliche Studien, die den Einfluß von schwefelhaltigen Substituenten auf die Entstehung von färbenden Verbindungen betreffen, wurden in erster Reihe die schwefelhaltigen organischen Reste mit beweglichem Halogen herangezogen.

Zur Einführung eines aromatischen Schwefelradikales schienen nun die Arylschwefelhalogenide am geeignetsten zu sein, welche zuerst von Zincke¹ dargestellt und ausführlich beschrieben worden sind. Derselbe hat auch schon die Beweglichkeit des Chlors hervorgehoben und Umsetzungen mit Ammoniak, Anilin und reaktionsfähigen Methylengruppen etc. durchgeführt.

Während jedoch ein im Iminowasserstoff durch einen Arylschwefelrest substituiertes Chinonimin durch direkte Einwirkung letzterer Verbindung auf ein Arylschwefelhalogenid noch nicht isoliert werden konnte, gelang es dagegen durch Oxydation des aus einem Arylschwefelhalogenid und *p*-Aminophenol hergestellten *p*-Oxyanilids eine derartige chinoide Verbindung und damit einen Vertreter einer Körperklasse darzustellen, für welche die Verfasser den Namen Chinonschwefelimine vorschlagen.

Als Ausgangsmaterial diente für vorliegende Versuche das von Zincke² hergestellte 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid, welches in ätherischer Lösung mit *p*-Aminophenol in Reaktion gebracht wurde. Das entstandene *p*-Oxyanilid (I) konnte in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert werden, wobei ein schön krystallisierender, wohlcharakterisierter Körper erhalten wurde, der offenbar den gewünschten Typus darstellt (II).

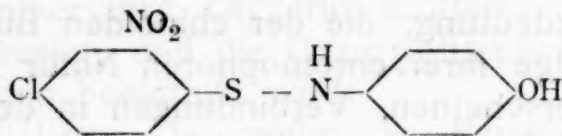
Der an sich sehr unwahrscheinliche Fall der Entstehung eines dimolekularen Körpers — etwa durch Zusammenschluß zweier durch bloße Wegoxydation des Anilidowasserstoffes gebildeter und für sich allein nicht existenzfähiger Anilidreste — wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung ausgeschaltet.

¹ A. 391, 55 (1912); 400, 1 (1913); 406, 103 (1914); 416, 86 (1918).

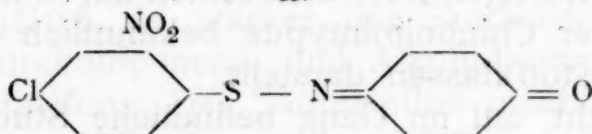
² A. 416, 86 (1918).

Daß dem Produkte tatsächlich die chinoide, monomolekulare Struktur zukommt, konnte sowohl durch den infolge des Verschwindens der Oxygruppe bedingten negativen Ausfall der für Hydroxylgruppen charakteristischen Reaktionen als auch durch den Reduktionsverlauf nachgewiesen werden. Im Falle der analogen Konfiguration des *p*-Oxyanilides und seines Oxydationsproduktes,

I.

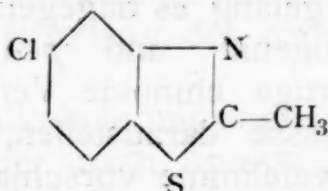


II.



das sich in der Bruttoformel, wie aus den Verbrennungswerten eindeutig hervorging, nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffen von seiner Stammsubstanz unterscheidet, konnte nämlich vorausgesetzt werden, daß man bei der erschöpfenden Reduktion in beiden Fällen zum selben Endprodukte gelangen würde. Die reduzierende Acetylierung führte tatsächlich bei beiden Substanzen zu einer Spaltung, wobei aus dem offenbar primär entstandenen 4-Chlor-2-acetylaminothiophenol durch die weitere Einwirkung von Essigsäureanhydrid in beiden Fällen 4-Chloräthenylaminothiophenol (III) erhalten wurde.

III.



Analoge Thiazolverbindungen, deren Bildung für die Orthostellung der Amino- und Merkapto-Gruppe charakteristisch ist, hat bereits vor langer Zeit A. W. Hofmann¹ als erster dargestellt.

Es soll auch noch erwähnt werden, daß bei sehr gelinder Reduktion des 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimins das intermediäre Vorliegen von *p*-Oxyanilid nachgewiesen werden konnte.

Die Darstellung eines Oxims und eines Hydrazons aus dem 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin gelang nicht, da unter den angewendeten Versuchsbedingungen Spaltung eintrat, wobei 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid erhalten wurde.

Inwieweit Chinonschwefelimine für Farbstoffbildung von Wert sind, wird erst entschieden werden, wenn durch Einführung auxo-

¹ B. 13, 21 und 1236 (1880).

chromer Gruppen eine färbende Verbindung hergestellt worden sein wird.

Während im vorliegenden Falle das monomolekulare Chinonschwefelimin wohl als bewiesen gelten kann, liegen die Verhältnisse bei der Oxydation des aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und Anilin hergestellten Anilides nicht so einfach und sind Untersuchungen dieses doppelmolekularen Körpers sowie über Chinonschwefelimine am hiesigen Laboratorium im Gange.¹

Experimentelles.²

4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid, welches nach der Vorschrift von Blanksma,³ beziehungsweise Wohlfart⁴ bereitet worden war, wurde durch Chlorieren in das von Zincke und Baeumer⁵ bereits beschriebene 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid (F.P. 98°) übergeführt.

Zur Darstellung des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids wurden 10 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid fein zerrieben, in 150 cm³ Äther eingetragen und mit 10 g *p*-Aminophenol, das in Äther suspendiert war, versetzt. Die Reaktion, deren Eintreten schon in der Kälte zu beobachten war, wurde durch Erhitzen beschleunigt und war nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler beendet. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen salzsauren Aminophenols und etwas ungelöst gebliebenen Ausgangsmaterials hinterließ das ätherische Filtrat, zur Trockene gebracht, einen roten festen Rückstand, der in Chloroform, Äther, Alkohol, Aceton leicht, in Benzol mäßig und in Benzin fast unlöslich war. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden rote krystallinische Blätter erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 118—119° zeigten. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für ein Oxyanilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1068 g Substanz gaben 0.1897 g CO₂, 0.0297 g H₂O;

0.1347 g " " 0.2381 g CO₂, 0.0372 g H₂O;

0.1311 g " " 11.11 cm³ N₂ (19°, 744 mm);

0.1247 g " " 0.0611 g AgCl, 0.0907 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₃N₂ClS: C 48.55%; H 3.06%; N 9.45%; Cl 11.95%; S 10.81%;

gef.: C 48.44, 48.21%; H 3.11, 3.09%; N 9.70%; Cl 12.12%; S 10.98%.

¹ In der letzten Zeit haben H. Lecher, K. Köberle und P. Stöcklin bei der Oxydation des aus *p*-Toluolschwefelchlorid und Anilin hergestellten Anilids mit Bleidioxyd Auftreten einer Rotfärbung beobachtet, die sich ihrer Ansicht nach vielleicht durch Radikalbildung erklärt. B. 58, 424 (1925).

² Die Versuche wurden von R. Pollak ausgeführt.

³ R. 19, 111 (1900); 20, 121 (1901).

⁴ J. pr. Ch. 66, 551 (1902).

⁵ A. 416, 93 (1918).

Zur Oxydation des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids wurden 5 g in der gerade dazu ausreichenden Menge Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung der gleichen Gewichtsmenge Natriumbichromats in Eisessig versetzt, wobei schon in der Kälte beim Umrühren Reaktion eintrat. Um sie zu vervollständigen, wurde einmal aufgeköcht. Nach dem Erkalten wandelte sich die Flüssigkeit in einen Kristallbrei um, der aus feinen orange gefärbten Nadeln bestand, die in Chloroform, Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich, in Eisessig mäßig und in Benzin schwer löslich waren. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigten die Krystalle den konstanten Schmelzpunkt von 194° (Ausbeute 4 g). Sie gaben bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_7O_3N_2ClS$ berechneten in Übereinstimmung standen. Molekulargewichtsbestimmungen mit Bromoform als Lösungsmittel lieferten Werte, die auf eine monomolekulare Formel hinwiesen.

0.1111 g Substanz gaben	0.1975 g CO_2 , 0.0251 g H_2O ;
0.1029 g > >	0.1834 g CO_2 , 0.0221 g H_2O ;
0.1115 g > >	9.74 cm^3 N_2 (23° , 746 mm);
0.1484 g > >	12.55 cm^3 N_2 (26° , 745 mm);
0.1327 g > >	0.0655 g AgCl, 0.1075 g $BaSO_4$;
0.1020 g > >	in 34.545 g $CHBr_3$ Δt 0.132° ;
0.1246 g > >	34.545 g $CHBr_3$ Δt 0.181° .

Ber. für $C_{12}H_7O_3N_2ClS$: C 48.88%; H 2.40%; N 9.51%; Cl 12.04%; S 10.89%; Mol. Gew.: 294.6.

gef.: C 48.48, 48.61%; H 2.53, 2.40%; N 9.89, 9.46%; Cl 12.21%; S 11.13%; Mol. Gew.: 322.1, 287.0.

Es mußte also unter Entstehung eines chinoiden Systems neben dem Wasserstoff der Iminogruppe auch Wasserstoff aus der Hydroxylgruppe aboxydiert worden sein, wie in ähnlicher Weise auch aus dem *p*-Aminophenol das freie Chinonimin von Willstätter und Pfannenstiel¹ erhalten worden war. Die vorliegende Verbindung ist demnach als 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin aufzufassen.

5 g des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids wurden behufs reduzierender Acetylierung in 80 cm^3 Eisessig gelöst und mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 2 Teilen Zinkstaub und 3 Teilen wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde durch ein Filter in Wasser gegossen, wobei die Substanz als weiße, milchige Trübung ausfiel, die sich nach einiger Zeit in Krystalle umwandelte. Diese wurden nun aus niedrig siedendem Petroläther unter Tierkohlezusatz mehrmals umkrystallisiert. Die rein weißen krystallinischen Blätter zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 68° (Ausbeute 2 g). Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht

¹ B. 37, 4607 (1904).

löslich, zeigt schwachen Mercaptangeruch; er ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig, welcher Umstand mit Vorteil zu seiner Reinigung angewendet werden kann. Die Verbindung gab kein typisches Mercaptid, ließ sich nicht diazotieren und enthielt, wie sich bei der Acetylbestimmung nach Wenzel¹ zeigte, kein abspaltbares Acetyl. Dieses Verhalten sowie die bei der Analyse erhaltenen Werte sprechen dafür, daß sich aus dem bei der Spaltung intermediär entstandenen 4-Chloracetylaminothiophenol unter Bildung eines Thiazolringes 4-Chloräthenylaminothiophenol gebildet hatte.

0.1009 g Substanz gaben 0.1950 g CO₂, 0.0318 g H₂O;
 0.0979 g " " 0.1871 g CO₂, 0.0278 g H₂O;
 0.1490 g " " 9.70 cm³ N₂ (18°, 743 mm);
 0.1250 g " " 0.0984 g AgCl, 0.1624 g BaSO₄;
 0.1125 g " " 0.0881 g AgCl, 0.1477 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₆NCIS: C 52.29%; H 3.29%; N 7.63%; Cl 19.31%;
 S 17.47%;

gef.: C 52.71, 52.12%; H 3.53, 3.18%; N 7.47%; Cl 19.47, 19.37%;
 S 17.84, 18.03.

Der Verbindung kommt daher die Formel III zu.

Die mit dem bei der Oxydation des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids erhaltenen Chinonschwefelimin in gleicher Weise durchgeführte reduzierende Acetylierung ergab denselben Körper wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt konstatiert wurde.

Hydroxylaminchlorhydrat in konzentrierter wässriger Lösung wirkte auf eine alkoholische Lösung des Chinonschwefelimins in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht ein. Bei gelindem Erwärmen trat unter Gasentwicklung Reaktion ein, und es entstand 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid. Wurde in der Kälte freies Hydroxylamin auf das erwähnte Chinonschwefelimin einwirken gelassen, so bildete sich unter schwacher Erwärmung und Gasentwicklung ebenfalls 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid. In beiden Fällen war also Spaltung des Ausgangsmaterials eingetreten.

Um auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin zu untersuchen, wurde die Substanz in 70%iger Essigsäure suspendiert und mit einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin versetzt, wobei sich bei Zimmertemperatur auch nach längerem Stehen das Ausgangsmaterial nicht veränderte. Wurde aber schwach erwärmt, so trat Reaktion unter Lösung der Substanz ein und nach dem Erkalten krystallisierte eine gelbe Verbindung aus, die sich gleichfalls als 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid erwies. Also auch in diesem Falle mußte Spaltung des Chinonschwefelimins eingetreten sein.

¹ M. 18, 659 (1897).

Über die Veresterung der Malonsäure durch glyzerinische Salzsäure

Von

Anton Kailan und Josef Schroth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Die Geschwindigkeit der Veresterung mehrbasischer Säuren in einem mehrwertigen Alkohol ist noch nicht gemessen worden. Es wurde daher bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen als erste derartige Messung die Veresterungsgeschwindigkeit der in absolutem und wasserhaltigem Glycerin leicht löslichen Malonsäure in diesen Medien mit Chlorwasserstoff als Katalysator bestimmt. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei den übrigen Arbeiten über Esterbildung in Glycerin.¹ Es wurde so wie dort und ebenso wie bei den Versuchen, die der eine von uns über die Veresterung zweibasischer Säuren mit alkoholischem Chlorwasserstoff angestellt hat², monomolekular einstufig nach Äquivalenten gerechnet. Wie bei den zuletzt genannten Versuchen werden auch in Glycerin die $A-X$, d. h. die Äquivalente scheinbar noch nicht veresterter Säure, ausgedrückt in Kubikzentimetern Lauge, wenn man in der üblichen Weise titriert, selbst nach sehr langer Zeit nicht gleich Null, so daß auch hier die Gegenreaktion, beziehungsweise die Verseifung während der Titration nicht vernachlässigt werden darf. Bedingt nur letztere es, daß die $A-X$ auch nach praktisch unendlich langer Zeit nicht gleich Null werden, dann wird, wie der eine von uns seinerzeit ausgeführt hat,² unter der Annahme, daß die während der Titration verseifte Estermenge der gebildeten proportional ist, die Korrektur, die erforderlich ist, um die zu großen $A-X$ auf ihren wahren Wert zu bringen, gleich XD sein; statt $A-X$ ist also $A-X-XD$ zu setzen. Dabei ist der Proportionalitätsfaktor D so zu bestimmen, daß nach relativ sehr langer Zeit $A-X_{\infty}-X_{\infty}D=0$ wird, also $D=\frac{A-X_{\infty}}{X_{\infty}}$.

Die Verseifung während der Titration läßt sich jedoch, wie der eine von uns seinerzeit gezeigt hat, praktisch vollständig dadurch vermeiden, daß man während des Titrierens darauf achtet, daß die Lösung an keiner Stelle auch nur wenige Sekunden lang

¹ Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas, 41, 592 (1922); 43, 512 (1924), Wien. Akad. Ber., II b, 133, 485 (1924).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 85, 706 (1913).

alkalisch bleibt. Man erreicht dies, indem man die Lauge mitten in die stark bewegte Lösung einfließen läßt. Bei dem Versuche Nr. 2 wurde auf diese Weise titriert.

Bei den Versuchen in ursprünglich absolutem Glyzerin erfolgt die Verseifung praktisch nur während der Titration. Es stellen daher hier die mit $A-X-DX$ berechneten Werte nur die Veresterungskonstanten dar; sie sind in den Tabellen mit k korr. bezeichnet.

Bei den Versuchen mit ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin kommt jedoch nicht nur die Verseifung während der Titration in Betracht; denn wenn man auch in der angegebenen Weise titriert, bleiben die $A-X$ auch nach relativ sehr langer Zeit immer größer als Null. Es kann sich daher im letzteren Falle nur um eine Verseifung während der Reaktion handeln.

In Glyzerin, das so viel Wasser enthält, daß dessen Konzentration (w in Molen im Liter) während des Reaktionsverlaufes als praktisch konstant gelten kann, ist nun für einbasische, beziehungsweise zweibasische Säuren, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen proportional sind

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2wx. \quad (1)$$

Wird nun die während der Titration eintretende Verseifung vermieden, so kann man aus dem nach praktisch unendlich langer Zeit bestehenden Verhältnis zwischen den veresterten und den freien Karboxylgruppen die Lage des Gleichgewichtes bestimmen; es ist

$$\frac{k_1}{k_2w} = \frac{X_\infty}{A-X_\infty} = K.$$

Die Integration der Gleichung (1) zwischen den Grenzen 0 und t ergibt:

$$k_1 + k_2w = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-X-\frac{X}{K}}.$$

Wird dagegen die während der Titration stattfindende Verseifung nicht vermieden, so sind, wie der eine von uns seinerzeit ausgeführt hat, bei der Analogie der für beide Fälle der Verseifung anzubringenden Korrektur zwar die $k_1 + k_2w$ -Werte angenähert richtig,

nicht aber die aus dem Verhältnis $\frac{k_1}{k_2w}$ berechneten Einzelwerte für

k_1 und k_2w . Doch läßt sich aus den Versuchen mit ursprünglich absolutem Glyzerin und angenähert gleicher Katalysatorkonzentration die während der Titration eintretende Verseifung schätzen und so

das wahre Verhältnis $\frac{k_1}{k_2w}$ korr. finden und daher auch die Einzel-

werte. Die bei den Versuchen mit wasserhaltigem Glyzerin angegebenen »ungefähren Werte« der k_1 , beziehungsweise k_2w sind auf diese Weise ermittelt; die $\frac{k_1}{c}$ ber. ebenso wie die $\frac{k}{c}$ korr. ber. bei den Versuchen mit ursprünglich wasserfreiem Glyzerin sind nach der später mitzuteilenden Formel berechnet.

Versuchsanordnung:¹

Das käufliche »chemisch reine« Glyzerin von 28 und 30 Bé wurde im Vakuum zweimal fraktioniert destilliert und die bei 12 mm Druck und 175° C. übergegangene Mittelfraktion für die Versuche verwendet, sie hatte die Säurezahl 0·024, die Esterzahl 0·35, enthielt also freie Fettsäuren und Fettsäureester nur in Mengen, die praktisch vernachlässigt werden konnten. Die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ betrug im Mittel 1·2580, stimmte somit gut überein mit dem Werte 1·2578, der sich nach der von A. Kailan abgeleiteten Formel $d \frac{t^\circ}{4^\circ} = 1·26413 t (15-t) 0·000632$ ergibt. Für die Berechnung der Volumkonzentrationen wurde für das Salz- und Malonsäure-, beziehungsweise esterhaltige Gemisch bei ursprünglich 0, 0·7, beziehungsweise 1·3 Molen Wasser pro Liter $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·260, 1·257$, beziehungsweise 1·255 und $d \frac{35^\circ}{4^\circ} = 1·253, 1·250$, beziehungsweise 1·248 angenommen.

Die verwendete Malonsäure war reinstes Kahlbaum'sches Präparat; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ergab die Titration einen Prozentgehalt von 99·99. Der Schmelzpunkt betrug 132° C. Es konnten weder Chloride noch Oxalate als Verunreinigung nachgewiesen werden.

Die glyzerinische Malonsäure wurde in 0·3 norm. Konzentration bereitet, und zwar wurde zu jedem Versuch eine frische Lösung verwendet, da der Titer einer zirka 0·3 norm. Lösung in ungefähr zehn Tagen bei Zimmertemperatur um 100₀ abnimmt.

Die glyzerinische Salzsäure wurde durch Einleiten von über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff in eisgekühltes, wasserfreies Glyzerin in zirka 0·6 norm. Konzentration hergestellt. Der Titer einer solchen Säure nimmt bei Zimmertemperatur nach zirka drei Wochen nur um etwa 0·30₀ ab.

Auch bei den ausgeführten Messungen kommt die Chlorhydrinbildung nicht in Betracht. Sie könnte ins Gewicht fallen bei den mit $\frac{4}{3}$ Molen Wasser im Liter ausgeführten Versuchen bei der Bestimmung der A—X-Werte nach praktisch unendlicher Zeit, hier also zirka $7\frac{1}{2}$ Tagen; doch wird die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung ebenso wie die der Chloräthylbildung, wie noch nicht abgeschlossene Versuche zeigen, durch den Wasserzusatz so herabgesetzt, daß sie auch hier noch vernachlässigt werden kann.

Bei den Versuchen mit wasserreicherem Glyzerin wurde die glyzerinische Salzsäure ebenso hergestellt; das Wasser wurde bei jedem dieser Versuche eingewogen.

Wegen der großen Viskosität des absoluten Glyzerins und der dadurch erschwerten Möglichkeit, rasch eine homogene Lösung herzustellen, erwies es sich als zweckmäßig, die Versuche auf folgende Art anzusetzen:

In eine mit eingeriebenem Stöpsel gut verschließbare Eprouvete von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge wurden in den berechneten Mengen zuerst das Wasser und die glyzerinische Malonsäure, dann Glyzerin und schließlich die Katalysatorsäure rasch eingewogen, sodann mit einem unten stempelförmigen Glasstab

¹ Der experimentelle Teil der Arbeit wurde von Josef Schroth ausgeführt.

durchgemischt und nun erst in das Versuchskölbchen umgegossen. Auch wurden die Flüssigkeiten vor dem Einwiegen immer auf die Versuchstemperaturen vorgewärmt, da zur Zeit, als die Versuche ausgeführt wurden, die Temperatur des Wägezimmers durchschnittlich $+10^{\circ}\text{C.}$ war, so daß eine Erwärmung auf die Versuchstemperaturen immerhin eine beträchtliche Abnahme der Viskosität und deshalb leichtere Durchmischung bewirkte. Nach dem Durchmischen wurde sofort eine Kontrolltitration bezüglich der Homogenität der Lösung gemacht.

Titriert wurden alle in dieser Arbeit ausgeführten Versuche mit kohlensäurefreier, aus metallischem Natrium hergestellter Lauge von der Normalität 0.05319 unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator.

In den folgenden Tabellen bedeuten a und c die ursprünglichen Konzentrationen der Malon-, beziehungsweise Salzsäure, ausgedrückt in Grammäquivalenten im Liter, A und C die berechnete Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge, die zu Versuchsbeginn, d. h. unmittelbar nach dem Zusatz des Katalysators, für 5 g der Lösung verbraucht worden wären, $A-X$ den Verbrauch an Lauge nach t Stunden für die angegebene Menge nach Abzug von C , der zur Neutralisation der Katalysatorsäure verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge. Durch x , beziehungsweise X werden dabei sowohl die veresterten Karboxylgruppen als auch die durch die Veresterung entstandenen Wassermolekeln in Grammäquivalenten pro Liter, beziehungsweise in Kubikzentimetern für 5 g Lösung verbrauchter Lauge ausgedrückt.

Die Mittelwerte der Veresterungskoeffizienten sind unter Berücksichtigung des Gewichtes (p) jeder Einzelbestimmung nach der Formel $p = t^2 (A-X)^2$ berechnet, ebenso die mittleren Wasserkonzentrationen. Durch w_0 wird der Wassergehalt zu Versuchsbeginn in Molen im Liter angegeben; w_m ist gleich w_0 , vermehrt um den halben Betrag der im Mittel bei den Einzelbestimmungen durch die Reaktion bereits entstandenen Wassermenge.

Bei den Versuchen in ursprünglich absolutem Glyzerin, bei denen während der Titration Verseifung erfolgte, war diese auch bei der Berechnung des w_m zu berücksichtigen.

Da vom Zeitpunkt der Probeentnahmen aus dem Reaktionskölbchen bis zum Ausgießen der gewogenen Lösung in den mit destilliertem Wasser versehenen Titrierkolben, das ist also bis zur praktischen Beendigung der Reaktion, durchschnittlich, 3.5 Minuten vergingen, wurde unter der Annahme, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit pro 10°C. um ungefähr das 2.5 fache erhöht und die entnommene Probe sich nur auf höchstens 15°C. abkühlt, diese Zeit bei den Versuchen bei 25°C. nur zu $\frac{1}{2}$, bei den Versuchen, die bei 35°C. ausgeführt wurden, nur zu $\frac{1}{6}$ angerechnet.

Die Versuche wurden bei 25 und 35°C. in einem Ostwaldschen Thermostaten ausgeführt. Die Temperaturschwankung betrug $\pm 0.02^{\circ}$.

A. Versuche bei 25° .

1. Versuche mit absolutem Glyzerin.

Tabelle 1.

$$a = 0.1044; c = 0.1674; A = 7.79; C = 12.49; D = 0.047.$$

t	$A-X$	$A-X-D.X$	k	k kor.
0.32	6.43	6.37	0.260	0.273
0.63	5.41	5.30	0.251	0.265
1.07	4.21	4.04	0.250	0.266

t	$A-X$	$A-X-D.X$	k	k korr.
1.86	2.83	2.60	0.236	0.256
2.90	1.75	1.47	0.224	0.250
45.52	0.35	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0.030$; $k_{\text{korr.}} = 0.259$;

$$\frac{k}{c} \text{ korr., gef.} = 1.55; \text{ ber.} = 1.55_9.$$

Bei dem folgenden Versuch (Tab. 2) wurde während der Titration sorgfältig darauf geachtet, daß die Lösung an keiner Stelle auch nur für wenige Sekunden alkalisch blieb.

Tabelle 2.

$$a = 0.1024; c = 0.1643; A = 7.64; C = 12.26.$$

t	$A-X$			k
	gef.	ber. ¹	gef.—ber.	
0.33	6.18	6.24	— 0.06	0.279
0.94	4.28	4.37	— 0.09	0.268
1.58	3.02	3.05	— 0.03	0.255
2.01	2.34	2.42	— 0.08	0.256
2.79	1.69	1.60	+ 0.09	0.235
3.98	0.96	0.86	+ 0.10	0.226
40.00	0.03	0.00	+ 0.03	—

Mittelwerte: $w_m = 0.034$; $k = 0.250$.

$$\frac{k}{c} \text{ gef.} = 1.52, \text{ ber.} = 1.53_9.$$

Tabelle 3.

$$a = 0.0984; c = 0.0901; A = 7.34; C = 6.72; D = 0.0456.$$

t	$A-X$	$A-X-X.D$	k^2	k korr. ²
0.28	6.73	6.70	—	—
0.80	5.65	5.57	0.143	0.151
1.61	4.45	4.32	0.135	0.143
2.76	3.22	3.03	0.129	0.139
3.28	2.78	2.57	0.128	0.139
4.09	2.23	2.00	0.126	0.138
5.37	1.65	1.39	0.120	0.134
18.88	0.32	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0.035$; $k_{\text{korr.}} = 0.139$;

$$\frac{k}{c} \text{ korr., gef.} = 1.55; \text{ ber.} = 1.53_6.$$

¹ Berechnet nach der später mitgeteilten Formel.

² Von $t = 0.28$, $A-X = 6.73$, beziehungsweise 6.70 ab gerechnet.

Tabelle 4.

$$a = 0.0977; c = 0.0450; A = 7.29; C = 3.36; D = 0.0385.$$

t	$A-X$	$A-X-XD$	k	k korr.
0.60	6.45	6.42	0.0885	0.0920
1.65	5.36	5.29	0.0808	0.0844
2.72	4.54	4.43	0.0756	0.0795
4.69	3.55	3.41	0.0666	0.0703
7.19	2.66	2.48	0.0609	0.0651
49.80	0.27	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0.026$; $k_{\text{korr.}} = 0.0712$;

$$\frac{k}{c} \text{ korr., gef.} = 1.58; \text{ ber.} = 1.568.$$

2. Versuche mit wasserhaltigem Glyzerin.

1. $w_0 = 0.670$ bis 0.689 .

Tabelle 5.

$$a = 0.0987; c = 0.1592; A = 7.38; C = 11.91, w_0 = 0.689;$$

$$k = 17.0; \frac{k_1}{k_2 w} = 91.2.$$

t	$A-X$	$A-X-\frac{x}{K}$	k^1	$k_1+k_2 w^1$
0.19	6.94	6.91	—	—
0.61	6.07	5.99	0.139	0.148
1.28	5.41	5.30	0.099	0.106
2.66	3.87	3.66	0.103	0.112
3.79	3.01	2.75	0.101	0.111
4.88	2.56	2.28	0.092	0.103
8.08	1.36	1.01	0.090	0.106
38.56	0.41	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0.726$; $k_1+k_2 w = 0.108$;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.678.$$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0.107$, $\frac{k_1}{c} = 0.671$, $\frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.654$, $k_2 w = 0.0012$,

$$\frac{k_2 w}{c} 0.0074.$$

¹ Von $t = 0.19$, $A-X = 6.94$, beziehungsweise 6.91 ab gerechnet.

Tabelle 6.

$a = 0.0964; \quad c = 0.0906; \quad A = 7.21; \quad C = 6.78; \quad w_0 = 0.670;$
 $K = 16.6; \quad \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 71.$

t	$A-X$	$A-X \frac{x}{K}$	k^1	$k_1+k_2w^1$
0.13	7.04	7.03	—	—
0.71	5.40	6.35	0.0714	0.0762
1.22	5.96	5.89	0.0664	0.0706
3.45	4.54	4.38	0.0574	0.0619
5.91	3.49	3.27	0.0527	0.0575
7.99	2.73	2.46	0.0523	0.0580
45.45	0.41	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0.698; \quad k_1+k_2w = 0.0593;$

$\frac{k_1+k_2w}{c} = 0.655.$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0.0585, \quad \frac{k_1}{c} = 0.646, \quad \frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.667_6, \quad k_2w = 0.0008,$

$\frac{k_2w}{c} = 0.0091.$

Tabelle 7.

$a = 0.1015; \quad c = 0.0419; \quad A = 7.59, \quad C = 3.13, \quad w_0 = 0.677;$
 $K = 15.9; \quad \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 43.6.$

t	$A-x$	k	k_1+k_2w
1.37	6.90	0.0302	0.0320
3.61	5.93	0.0297	0.0318
5.80	5.10	0.0298	0.0322
7.25	4.68	0.0290	0.0313
8.30	4.47	0.0277	0.0301
23.83	2.28	0.0219	0.0248
115.60	0.45	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0.702; \quad k_1+k_2w = 0.0286;$

$\frac{k_1+k_2w}{c} = 0.683.$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0.0279, \quad \frac{k_1}{c} = 0.668, \quad \frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.665_7, \quad k_2w =$

$= 0.0007, \quad \frac{k_2w}{c} = 0.0015.$

¹ Gerechnet ab $t = 0.13, \quad A-X = 7.04, \quad \text{beziehungsweise } 7.03.$

2. $w_0 = 1.310$ bis 1.328 .

Für $\frac{k_1}{k_2 w}$ wurde bei den folgenden Versuchen aus den für $A-X$ nach relativ sehr langer Zeit gefundenen Werten 11.2 ermittelt und mit dieser Zahl die Werte von $k_1 + k_2 w$ berechnet.

Tabelle 8.

 $a = 0.0919; c = 0.1572; A = 6.89; C = 11.78; w_0 = 1.310;$
 $K = 11.1; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 25.5.$

t	$A-X$	$A-x-\frac{k}{K}$	k^1	$k_1+k_2 w^1$
0.14	5.82	5.72	—	—
0.93	5.07	4.91	0.0758	0.0839
2.11	4.20	3.96	0.0719	0.0811
2.94	3.66	3.37	0.0719	0.0821
4.44	2.97	2.62	0.0679	0.0785
39.30	0.57	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 1.342; k_1+k_2 w = 0.0803;$

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.511.$$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0.0773; \frac{k_1}{c} = 0.492; \frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.457_3; k_2 w = 0.0030; \frac{k_2 w}{c} = 0.019.$

Tabelle 9.

 $a = 0.1088; c = 0.0813; A = 8.15; C = 6.09; w_0 = 1.328;$
 $\frac{k_1}{k_2 w} = 11; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 24.5.$

t	$A-x$	k	$k_1+k_2 w$
1.56	7.22	0.0338	0.0369
4.33	5.84	0.0335	0.0371
6.50	4.98	0.0329	0.0369
8.52	4.26	0.0330	0.0375
10.42	3.73	0.0326	0.0373
95.74	0.68	—	—

Mittelwerte: $w_m = 1.352; k_1+k_2 w = 0.0369;$

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.454.$$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0.0355; \frac{k_1}{c} = 0.436; k_2 w = 0.0014; \frac{k_2 w}{c} = 0.018; \frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.454_8.$

¹ Von $t = 0.14, A-X = 5.82$, beziehungsweise 5.72 ab gerechnet.

Tabelle 10.

$$a = 0.0983; \quad c = 0.0422; \quad A = 7.37; \quad C = 3.16; \quad w_0 = 1.326;$$

$$\frac{k_1}{k_2 w} = 11.5; \quad \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 22.$$

t	$A-x$	k	$k_1+k_2 w$
4.59	6.15	0.0171	0.0188
7.64	5.43	0.0174	0.0192
10.63	4.76	0.0179	0.0199
16.00	3.89	0.0174	0.0195
24.62	2.84	0.0168	0.0194
180.20	0.59	—	—

Mittelwerte: $w_m = 1.349$; $k_1+k_2 w = 0.0194$;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.461.$$

$$\text{Ungefähre Werte: } k_1 = 0.0186; \quad \frac{k_1}{c} = 0.441; \quad k_2 w = 0.0008; \quad \frac{k_2 w}{c} = 0.020; \quad \frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.455_8.$$

Ordnet man die Mittelwerte der $\frac{k}{c}$ korr. der Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin, beziehungsweise der $\frac{k_1}{c}$ der Versuche in Glyzerin, das anfänglich etwa $\frac{2}{3}$, beziehungsweise $\frac{4}{3}$ Mole Wasser im Liter enthalten hatte, nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

Für $w_0 = 0$

c0.0450	0.0901	0.1643	0.1674	Mittelwerte
k korr.				
$\frac{k}{c}$1.58	1.55	1.52	1.55	1.55
w_m0.026	0.035	0.034	0.030	0.031

Für $w_0 = 0.670$ bis 0.689

c0.0419	0.0906	0.1592	Mittelwerte
$\frac{k_1}{c}$0.668	0.646	0.671	0.662
w_m0.702	0.698	0.726	0.709

Für $w_0 = 1.310$ bis 1.328

c0.0422	0.0813	0.1572	Mittelwerte
$\frac{k_1 c}{c}$0.441	0.436	0.492	0.456
w_m1.349	1.353	1.342	1.348

Wie man sieht, ist die Veresterungsgeschwindigkeit stets der Gesamtsalzsäurekonzentration proportional, da die auf einfach-normale Salzsäurekonzentration reduzierten Konstanten unregelmäßig um die angegebenen Mittelwerte schwanken.

Dies stimmt überein mit den bei der Veresterung einbasischer Säuren mit glyzerinischem Chlorwasserstoff gemachten Beobachtungen, steht dagegen im Widerspruche zum Verhalten einbasischer und zweibasischer Säuren bei der Esterbildung in Äthylalkohol mit Salz- oder Schwefelsäure als Katalysatoren, wo diese Proportionalität nur in nahezu absolutem Alkohol annähernd vorhanden ist, während in Äthylalkohol, der $\frac{2}{3}$, beziehungsweise $\frac{4}{3}$ Mole Wasser im Liter enthält, die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten beträchtlich rascher als die Katalysatorsäurekonzentrationen ansteigen.

Bei rund $\frac{4}{3}$ Molen Wasser und 0.1 Grammäquivalenten Malonsäure im Liter sind unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration im Gleichgewicht etwa 96 Äquivalentprocente der Malonsäure verestert gegen rund 93% in Äthylalkohol.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalte des Glyzerins.

Aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung läßt sich folgende Formel für die Abhängigkeit der monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glyzerins für 25°, Stunden und Briggsche Logarithmen ableiten:

$$k_1 = \frac{c}{0.5987 + 1.557w - 0.3222w^{3/2}}$$

Obige Formel gilt jedenfalls für $w = 0.03 - 1.35$ und $c = 0.04 - 0.2$; wie die gleich zu besprechende Rückrechnung von Versuch Nr. 2 zeigt, ist sie auch noch für $w = 0.00 - 0.03$ brauchbar.

Die Rückrechnung des erwähnten Versuches erfolgte nach einer analogen Formel, wie sie Kailan und Obogi¹ für die Veresterung der Buttersäure in Glyzerin abgeleitet haben. Wie dort,

ist nämlich nach obigen Ausführungen $k_1 = \frac{c}{\alpha + \beta w + \gamma w^{3/2}}$ daher

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2.3026(a-x)c}{\alpha + \beta(w_0 + x) + \gamma(w_0 + x)^{3/2}}. \text{ Die Integration zwischen den}$$

Grenzen 0 und t für $w_0 = 0$ ergibt:

$$ct = (\alpha + \beta a) \log \frac{a}{a-x} - 0.4343 \beta x - \gamma \left((0.2895x^{3/2} + 0.8686ax^{1/2} + a^{3/2} \log \frac{a^{1/2} - x^{1/2}}{a^{1/2} + x^{1/2}}) \right).$$

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den nach obiger Formel berechneten $A-X$ übersteigen zwar nicht die möglichen Titrationsfehler, zumal die hier gemachte Annahme, daß die Zeiten absolut fehlerfrei sind, nicht streng zutrifft, doch ist ein allerdings schwacher Gang vorhanden: Die berechneten $A-X$ sind anfangs zu groß, gegen Ende zu klein, d. h. die unter Berücksichtigung der verzögernden Wirkung des Wassers berechneten k -Werte sind anfangs kleiner, später größer als die gefundenen, so daß also das Absinken bei den letzteren etwas stärker als bei den ersteren ist, daher etwas stärker als sich durch die verzögernde Wirkung des Wassers erklären läßt.

Es muß somit bei gleich großer Äquivalentkonzentration die Geschwindigkeit der Bildung der Estersäure aus der Malonsäure etwas größer sein als die der Bildung des Neutralesters aus der ersteren.

Daß übrigens der diesbezügliche Unterschied nur gering sein kann, erkennt man auch daran, daß von den sechs Versuchen mit wasserreicherem Glyzerin nur bei dreien ein deutliches Absinken der $k_1 + k_2 w$ zu beobachten ist.

Bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure verhält sich also die Malonsäure ähnlich wie bei der mit alkoholischer.¹ Auch mit letzterer ist das Absinken der einstufig nach Äquivalenten berechneten monomolekularen Konstanten meist etwas größer als sich dies aus der Zunahme des Wassergehaltes allein erklären ließe. Doch ist die diesbezügliche Abweichung so gering, daß die Malonsäure noch zu jenen Säuren gerechnet wurde, bei der die Veresterungsgeschwindigkeit proportional der Zahl der noch nicht veresterten Karboxylgruppen ist.

Vergleich mit der Veresterungsgeschwindigkeit mit äthylalkoholischer Salzsäure.

Vor etwa 13 Jahren hat der eine von uns die Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure bei 25° gemessen.¹ Aus den diesbezüglichen Versuchen lassen sich die monomolekularen Koeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration für Stunden und Brigg'sche Logarithmen durch nachstehende Formel darstellen:

$$\frac{1}{k} = 0.1062 + \frac{0.3148}{c} - \frac{0.01349}{c^2} + \left(-1.646 + \frac{1.380}{c} + \frac{0.06974}{c^2} \right) w + \left(-0.552 + \frac{0.9984}{c} - \frac{0.04147}{c^2} \right) w^2.$$

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 85, 706 (1913).

Die Formel ist geprüft für Wassergehalte von 0.02 bis 1.4 Molen und für Salzsäurekonzentrationen von 0.16 bis 0.68 Molen pro Liter.

Bezeichnet man nun mit k_a die Veresterungskonstanten der Malonsäure in Äthylalkohol, mit k_g die in Glyzerin, in beiden Fällen für $c = \frac{1}{6}$ und mit v_a , beziehungsweise v_g das Verhältnis dieser Konstanten, bezogen auf die bei der kleinsten Wasserkonzentration erhaltenen als Einheiten, ferner mit k_{bua} , k_{bug} , v_{bua} , v_{bug} , beziehungsweise k_{bea} , k_{beg} , v_{bea} , v_{beg} die entsprechenden Werte, wie sie sich aus den Messungen von H. Goldschmidt und O. Udby¹, Kailan und Obogi² und Kailan³ für die Buttersäure, beziehungsweise die Benzoesäure ergeben, so findet man:

w	k_a	v_a	k_g	v_g	v_{bug}	v_{beg}^4	$\frac{k_a}{k_g}$
0.030	0.560	1.000	0.259	1.000	1.000	1.000	2.16
0.733	0.097	0.173	0.108	0.419	0.579	0.307	0.89
1.346	0.048	0.085	0.076	0.294	0.415	0.236	0.63

Wie es sich schon bei der Benzoesäure und bei den Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kapronsäure gezeigt hat, ist die verzögernde Wirkung des Wassers auf die durch Salzsäure katalysierte Esterbildung in Glyzerin viel kleiner als in Äthylalkohol. Dies ist auch noch dann der Fall, wenn man nicht gleiche Wassermengen pro Liter, sondern pro Kilogramm, also Medien mit gleichem Wassergehalt in Gewichtsprozenten vergleicht:

Gewichts- procente Wasser	entsprechend Mole Wasser im Liter		k_a	v_a	v_{bua}	v_{bea}	$\frac{k_a}{k_g}$	$\frac{k_{bua}}{k_{bug}}$	$\frac{k_{bea}}{k_{beg}}^4$
	Glyzerin	Alkohol							
0.043	0.030	0.019	0.593	1.000	1.000	1.000	2.29	4.20	1.74
1.05	0.733	0.460	0.153	0.257	0.286	0.217	1.41	2.08	1.23
1.94	1.346	0.852	0.082	0.139	0.156	0.105	1.08	1.58	0.78

Katalysiert von $\frac{1}{6}$ Mol Chlorwasserstoff pro Liter verestert somit die Malonsäure bei einem Gehalte von 0.043 Gewichtsprozenten Wasser in Äthylalkohol mehr als doppelt so rasch wie in Glyzerin, bei 1.94 Gewichtsprozenten nur mehr um 8% rascher. Das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten ändert sich also

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 70, 728 (1907).

² l. c.

³ Wien. Akad. Ber., 115, II b, 341 (1906), beziehungsweise Rec. Trav. Chim. d. P. B., 41, 592 (1922).

⁴ Rec. d. Trav. Chim., 43, 519 ist in der zweiten Zusammenstellung infolge eines Rechenfehlers für k_{ba} 0.00256 statt 0.00246 und für k_{bg} 0.00686 statt 0.00651 angegeben; mit den richtigen Werten erhält man die hier für v_{beg} und k_{bea}/k_{beg} angeführten Zahlen. Dementsprechend muß es dort Zeile 13 von unten 23.60% statt 22.40% und Zeile 15 von unten 10.50% statt 10.70% heißen.

zwischen diesen beiden Wasserkonzentrationen nur wenig langsamer als bei der Benzoesäure, nämlich wie 211:100, gegen 228:100, dagegen weit langsamer als bei der Buttersäure, wo es von 4·20 auf 1·58, also wie 266:100, sinkt. Genau so wie die letztere Säure verhalten sich, wie Kailan und Raupenstrauch¹ gezeigt haben, die normale und die iso-Valeriansäure und die Kapronsäure.

In bezug auf den Wassereinfluß auf die Esterbildung steht die Malonsäure sowohl in Alkohol als auch in Glyzerin ungefähr in der Mitte zwischen der Benzoesäure und den oben genannten Fettsäuren. In beiden Medien ist der Wassereinfluß bei der Malonsäure kleiner als bei der ersteren und größer als bei den letzteren Säuren. Die diesbezüglichen Unterschiede sind zweifellos reell, denn sie überschreiten weitaus die Grenzen der möglichen Versuchsfehler. Die Unterschiede zwischen den Veresterungsgeschwindigkeiten in beiden Medien sind bei der Malonsäure größer als bei der Benzoesäure, dagegen — namentlich bei 0·043 Gewichtsprozenten Wasser — weitaus kleiner als bei den genannten Fettsäuren.

B. Versuche bei 35° C.

1. Versuche mit absolutem Glyzerin.

Tabelle 11.

$$a = 0\cdot1088; c = 0\cdot0810; A = 8\cdot16; C = 6\cdot08; D = 0\cdot038.$$

t	$A-X$	$A-X-DX$	k^2	k kor. ²
0·40	6·64	6·58	—	—
0·97	4·52	4·38	0·293	0·310
1·49	3·23	3·04	0·287	0·308
1·90	2·55	2·34	0·277	0·299
2·57	1·72	1·47	0·270	0·300
3·00	1·35	1·09	0·266	0·300
18·70	0·30	0·00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0\cdot049$; $k_{\text{kor.}} = 0\cdot303$;

$$\frac{k}{c} \text{ kor.} = 3\cdot74; \frac{k}{c} \text{ ber.} = 3\cdot69$$

Tabelle 12.

$$a = 0\cdot0998; c = 0\cdot0418; A = 7\cdot49; C = 3\cdot14; D = 0\cdot039.$$

t	$A-X$	$A-X-DX$	k^1	k kor. ³
0·19	7·05	7·03	—	—
0·67	5·82	5·75	0·174	0·182
1·15	4·81	4·71	0·173	0·181

¹ Wiener Akad. Ber., 133. II b, 485 (1924).

² Von $t = 0\cdot40$, $A-X = 6\cdot64$, beziehungsweise 6·58 ab gerechnet.

³ Von $t = 0\cdot19$, $A-X = 7\cdot05$, beziehungsweise 7·03 ab gerechnet.

Die Formel ist geprüft für Wassergehalte von 0.02 bis 1.4 Molen und für Salzsäurekonzentrationen von 0.16 bis 0.68 Molen pro Liter.

Bezeichnet man nun mit k_a die Veresterungskonstanten der Malonsäure in Äthylalkohol, mit k_g die in Glyzerin, in beiden Fällen für $c = \frac{1}{6}$ und mit v_a , beziehungsweise v_g das Verhältnis dieser Konstanten, bezogen auf die bei der kleinsten Wasserkonzentration erhaltenen als Einheiten, ferner mit k_{bua} , k_{bug} , v_{bua} , v_{bug} , beziehungsweise k_{bea} , k_{beg} , v_{bea} , v_{beg} die entsprechenden Werte, wie sie sich aus den Messungen von H. Goldschmidt und O. Udby¹, Kailan und Obogi² und Kailan³ für die Buttersäure, beziehungsweise die Benzoessäure ergeben, so findet man:

w	k_a	v_a	k_g	v_g	v_{bug}	v_{beg}^4	$\frac{k_a}{k_g}$
0.030	0.560	1.000	0.259	1.000	1.000	1.000	2.16
0.733	0.097	0.173	0.108	0.419	0.579	0.307	0.89
1.346	0.048	0.085	0.076	0.294	0.415	0.236	0.63

Wie es sich schon bei der Benzoessäure und bei den Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kapronsäure gezeigt hat, ist die verzögernde Wirkung des Wassers auf die durch Salzsäure katalysierte Esterbildung in Glyzerin viel kleiner als in Äthylalkohol. Dies ist auch noch dann der Fall, wenn man nicht gleiche Wassermengen pro Liter, sondern pro Kilogramm, also Medien mit gleichem Wassergehalt in Gewichtsprozenten vergleicht:

Gewichts- prozente Wasser	entsprechend Mole Wasser im Liter		k_a	v_a	v_{bua}	v_{bea}	$\frac{k_a}{k_g}$	$\frac{k_{bua}}{k_{bug}}$	$\frac{k_{bea}}{k_{beg}}^4$
	Glyzerin	Alkohol							
0.043	0.030	0.019	0.593	1.000	1.000	1.000	2.29	4.20	1.74
1.05	0.733	0.460	0.153	0.257	0.286	0.217	1.41	2.08	1.23
1.94	1.346	0.852	0.082	0.139	0.156	0.105	1.08	1.58	0.78

Katalysiert von $\frac{1}{6}$ Mol Chlorwasserstoff pro Liter verestert somit die Malonsäure bei einem Gehalte von 0.043 Gewichtsprozenten Wasser in Äthylalkohol mehr als doppelt so rasch wie in Glyzerin, bei 1.94 Gewichtsprozenten nur mehr um 8% rascher. Das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten ändert sich also

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 70, 728 (1907).

² l. c.

³ Wien. Akad. Ber., 115, II b, 341 (1906), beziehungsweise Rec. Trav. Chim. d. P. B., 41, 592 (1922).

⁴ Rec. d. Trav. Chim., 43, 519 ist in der zweiten Zusammenstellung infolge eines Rechenfehlers für k_{ba} 0.00256 statt 0.00246 und für k_{bg} 0.00686 statt 0.00651 angegeben; mit den richtigen Werten erhält man die hier für v_{beg} und k_{bea}/k_{beg} angeführten Zahlen. Dementsprechend muß es dort Zeile 13 von unten 23.6% statt 22.4% und Zeile 15 von unten 10.5% statt 10.7% heißen.

zwischen diesen beiden Wasserkonzentrationen nur wenig langsamer als bei der Benzoesäure, nämlich wie 211:100, gegen 228:100, dagegen weit langsamer als bei der Buttersäure, wo es von 4·20 auf 1·58, also wie 266:100, sinkt. Genau so wie die letztere Säure verhalten sich, wie Kailan und Raupenstrauch¹ gezeigt haben, die normale und die iso-Valeriansäure und die Kapronsäure.

In bezug auf den Wassereinfluß auf die Esterbildung steht die Malonsäure sowohl in Alkohol als auch in Glyzerin ungefähr in der Mitte zwischen der Benzoesäure und den oben genannten Fettsäuren. In beiden Medien ist der Wassereinfluß bei der Malonsäure kleiner als bei der ersteren und größer als bei den letzteren Säuren. Die diesbezüglichen Unterschiede sind zweifellos reell, denn sie überschreiten weitaus die Grenzen der möglichen Versuchsfehler. Die Unterschiede zwischen den Veresterungsgeschwindigkeiten in beiden Medien sind bei der Malonsäure größer als bei der Benzoesäure, dagegen — namentlich bei 0·043 Gewichtsprozenten Wasser — weitaus kleiner als bei den genannten Fettsäuren.

B. Versuche bei 35° C.

1. Versuche mit absolutem Glyzerin.

Tabelle 11.

$$a = 0·1088; c = 0·0810; A = 8·16; C = 6·08; D = 0·038.$$

t	$A-x$	$A-X-DX$	k^2	k korr. ²
0·40	6·64	6·58	—	—
0·97	4·52	4·38	0·293	0·310
1·49	3·23	3·04	0·287	0·308
1·90	2·55	2·34	0·277	0·299
2·57	1·72	1·47	0·270	0·300
3·00	1·35	1·09	0·266	0·300
18·70	0·30	0·00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0·049$; $k_{\text{korr.}} = 0·303$;

$$\frac{k}{c} \text{ korr.} = 3·74; \frac{k}{c} \text{ ber.} = 3·69$$

Tabelle 12.

$$a = 0·0998; c = 0·0418; A = 7·49; C = 3·14; D = 0·039.$$

t	$A-X$	$A-X-DX$	k^1	k korr. ³
0·19	7·05	7·03	—	—
0·67	5·82	5·75	0·174	0·182
1·15	4·81	4·71	0·173	0·181

¹ Wiener Akad. Ber., 133. II b, 485 (1924).

² Von $t = 0·40$, $A-X = 6·64$, beziehungsweise 6·58 ab gerechnet.

³ Von $t = 0·19$, $A-X = 7·05$, beziehungsweise 7·03 ab gerechnet.

(Zu Tabelle 12.)

t	$A-X$	$A-X-DX$	k^1	k korr. ¹
2·58	3·12	2·95	0·148	0·158
4·87	1·65	1·42	0·135	0·148
7·69	0·95	0·70	0·116	0·134
28·61	0·28	0·00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0·036$; $k_{\text{korr.}} = 0·156$; $\frac{k}{c}$ korr. = 3·73; $\frac{k}{c}$ ber. 3·77.**2. Versuche mit wasserhaltigem Glyzerin.**1. $w_0 = 0·682$ bis $0·935$.

Tabelle 13.

 $a = 0·0945$; $c = 0·0870$; $A = 7·11$; $C = 6·54$; $w_0 = 0·682$; $K = 13$; $\frac{k_1}{k_2 w}$ korr. = 27·4.

t	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	k^2	$k_1+k_2 w^2$
0·30	6·58	6·54	—	—
0·80	5·36	5·22	0·178	0·196
1·63	4·20	3·98	0·147	0·162
2·10	3·63	3·36	0·144	0·161
2·85	2·91	2·58	0·139	0·158
5·71	1·34	0·89	0·128	0·160
29·84	0·51	0·00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0·715$; $k_1+k_2 w = 0·161$; $\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1·85$.Ungefähre Werte: $k_1 = 0·156$; $\frac{k_1}{c} = 1·785$; $\frac{k_1}{c}$ ber. 1·785; $k_2 w = 0·0057$; $\frac{k_2 w}{c} = 0·065$.

Tabelle 14.

 $a = 0·0979$; $c = 0·0608$; $A = 7·36$; $C = 4·57$; $w_0 = 0·935$; $K = 12·4$; $\frac{k_1}{k_2 w}$ korr. = 25·3.

t	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	k^3	$k_1+k_2 w^3$
0·20	7·16	7·14	—	—
0·74	6·37	6·29	0·0941	0·102

¹ Von $t = 0·19$, $A-X = 7·05$, beziehungsweise 7·03 ab gerechnet.² Ab $t = 0·30$, $A-X = 6·58$, beziehungsweise 6·54 gerechnet.³ Ab $t = 0·20$, $A-X = 7·16$, beziehungsweise 7·14 gerechnet.

(Zu Tabelle 14.)

t	$A-x$	$A-x-\frac{x}{k}$	k^1	$k_1+k_2 w^1$
1·90	5·00	4·81	0·0917	0·101
2·80	4·24	3·98	0·0875	0·0976
3·58	3·69	3·39	0·0852	0·0957
5·66	2·54	2·15	0·0824	0·0955
60·80	0·55	0·00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 0·963$; $k_1+k_2 w = 0·097$;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1·59.$$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0·093$; $\frac{k_1}{c} = 1·53$; $\frac{k_1}{c}$ ber. = 1·50; $k_2 w = 0·0037$;

$$\frac{k_2 w}{c} = 0·06.$$

2. $w_0 = 1·346$ bis 1·350.

Tabelle 15.

$a = 0·0992$; $c = 0·0865$; $A = 7·47$; $C = 6·51$; $w_0 = 1·350$;

$$K = 10·7; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 19·2.$$

t	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	k^2	$k_1+k_2 w^2$
0·12	7·28	7·26	—	—
0·55	6·41	6·31	0·128	0·142
1·52	5·10	4·88	0·110	0·123
1·96	4·67	4·41	0·105	0·118
3·14	3·78	3·43	0·094	0·108
4·91	2·89	2·46	0·084	0·098
52·60	0·64	0·00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 1·379$; $k_1+k_2 w = 0·108$;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1·24.$$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0·103$; $\frac{k_1}{c} = 1·18$; $\frac{k_1}{c}$ ber. 1·19; $k_2 w = 0·005$;

$$\frac{k_2 w}{c} = 0·06.$$

1 Ab $t = 0·20$, $A-X = 7·16$, beziehungsweise 7·14 gerechnet.

2 > $t = 0·12$, $A-X = 7·28$, > 7·26 >

3 > $t = 0·24$, $A-X = 7·33$, > 7·31 >

Tabelle 16.

$$a = 0.0999; \quad c = 0.0433; \quad A = 7.52; \quad C = 3.26; \quad w_0 = 1.346;$$

$$K = 10.6; \quad \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 19.3.$$

t	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	k^3	$k_1+k_2 w^1$
0.24	7.33	7.31	—	—
1.84	5.90	5.75	0.0589	0.0651
4.13	4.58	4.30	0.0526	0.0594
6.13	3.83	3.48	0.0479	0.0547
8.22	3.15	2.74	0.0460	0.0534
10.04	2.65	2.19	0.0451	0.0534
10.64	2.54	2.07	0.443	0.0527
75.50	0.65	0.00	—	—

Mittelwerte: $w_m = 1.378$; $k_1+k_2 w = 0.0547$;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1.26.$$

Ungefähre Werte: $k_1 = 0.0520$, $\frac{k_1}{c} = 1.20$, $\frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 1.19$, $k_2 w = 0.0027$,

$$\frac{k_2 w}{c} = 0.06.$$

Ordnet man wieder die Mittelwerte der $\frac{k}{c}$ korr. der Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin, beziehungsweise der $\frac{k_1}{c}$ der Versuche in Glyzerin, das anfänglich etwa $\frac{4}{3}$ Mole Wasser pro Liter enthalten hatte, nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

Für $w_0 = 0$.

c	0.0418	0.0810	Mittelwerte
$\frac{k}{c}$ korr.	3.73	3.74	3.73 ₅
w_m	0.036	0.049	0.042

Für $w_0 = 1.346$ bis 1.350.

c	0.0433	0.0865	Mittelwerte
$\frac{k_1}{c}$	1.20	1.18	1.19
w_m	1.378	1.379	1.379

¹ Ab $t = 0.24$, $A-X = 7.33$, beziehungsweise 7.31 gerechnet.

Ebenso wie bei 25° ist also auch bei 35° die Veresterungsgeschwindigkeit nicht nur in ursprünglich absolutem Glyzerin, sondern auch in solchem, das etwa $\frac{4}{3}$ Mole Wasser im Liter enthält, der Gesamtchlorwasserstoffkonzentration proportional.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalte des Glyzerins.

Aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung und denen des Versuches der Tab. 13 $\left(\frac{k_1}{c} = 1.785, w_m = 0.715\right)$ läßt sich nachstehende Formel für die Abhängigkeit der monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glyzerins für 35°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen ableiten:

$$k_1 = \frac{c}{0.2490 + 0.4511 w - 0.01891 w^{3/2}}$$

Diese Formel gilt jedenfalls für $w = 0.03 - 1.4$ und $c = 0.04$ bis 0.09. Der Versuch der Tabelle 14, der bei der Berechnung der Formel nicht berücksichtigt worden ist, wird sehr gut durch sie dargestellt, denn es ist $\frac{k_1}{c}$ gef. = 1.53, $\frac{k_1}{c}$ ber. = 1.50.

Ebenso wie bei 25° zeigt sich auch bei 35° in der Mehrzahl der Fälle ein stärkeres Absinken der k korr., beziehungsweise der $k_1 + k_2 w$ in den einzelnen Versuchsreihen als sich durch den Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers allein erklären läßt, so daß also auch bei 35° bei gleichgroßer Äquivalentkonzentration die Bildung der Estersäure aus der Malonsäure etwas größer sein muß als die des Neutralesters aus der ersteren.

C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur.

Bezeichnet man mit k_{35} , beziehungsweise k_{25} die Koeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure für $c = \frac{1}{6}$, Brigg'sche Logarithmen und 35°, beziehungsweise 25° bei den nachstehend angegebenen Wasserkonzentrationen und mit v_{35} , beziehungsweise v_{25} das Verhältnis dieser Koeffizienten, bezogen auf die bei der gleichen Temperatur und der niedrigsten Wasserkonzentration als Einheiten, so erhält man:

w	k_{35}	k_{25}	$\frac{k_{35}}{k_{25}}$	v_{35}	v_{25}	$\frac{v_{35}}{v_{25}}$
0.030	0.635	0.259	2.45	1.000	1.000	1.00
0.733	0.293	0.108	2.71	0.462	0.419	1.10
1.346	0.200	0.076	2.63	0.315	0.294	1.07

Eine Temperaturerhöhung um 10° bewirkt also bei $w = 0.030$ eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.45 fache, bei $w = 0.733$, beziehungsweise 1.346 dagegen auf das 2.71-, beziehungsweise 2.63 fache, da, wie auch ein Vergleich der v_{35} mit den v_{25} zeigt, der verzögernde Einfluß des Wassers bei 35° etwas kleiner als bei 25° ist. Sieht man davon ab, so findet man, daß im Mittel eine Temperaturerhöhung von 25° auf 35° eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.60 fache bewirkt.

Bei der normalen Valeriansäure hatten Kailan und Raupenstrauch¹ für $w = 0.033$ gleichfalls zwischen 25° und 35° einen Temperaturkoeffizienten von 2.73 gefunden, also einen etwas höheren Wert als sich hier für gleich wasserarmes Glycerin ergibt.

Als Grenze der Veresterung werden bei $\frac{4}{3}$ Molen Wasser und 0.1 Grammäquivalenten Malonsäure unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration bei 35° etwa 95 Äquivalentprozente gefunden, also innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler der gleiche Wert wie bei 25° .

Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure in glyzerinischer Salzsäure bei 25° und bei 35° in ursprünglich wasserfreiem Glycerin und in solchem, das $\frac{2}{3}$ und $\frac{4}{3}$ Mole Wasser im Liter enthielt, gemessen und stets proportional der Salzsäurekonzentration gefunden.

Die Abhängigkeit der einstufig nach Äquivalenten berechneten monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration (w und c in Molen pro Liter) wird für 25° und 35° durch Intrapolationsformeln dargestellt, für 25° überdies noch für äthylalkoholischen Chlorwasserstoff auf Grund der seinerzeit von A. Kailan mit diesem Katalysator ausgeführten Versuche.

Wie sich schon bei den früher diesbezüglich untersuchten Säuren gezeigt hat, ist die verzögernde Wirkung des Wassers auf die durch Salzsäure katalysierte Veresterung der Malonsäure in Glycerin viel kleiner als in Äthylalkohol, so daß bei $c = \frac{1}{6}$ die Malonsäure bei $w = 0.03$ in Äthylalkohol mehr als doppelt so rasch verestert als in Glycerin, bei $w = 1.35$ nur mehr kaum zwei Drittel so rasch. In beiden Medien ist der Wassereinfluß hier kleiner als bei der Benzoesäure und größer als bei den Fettsäuren. In Glycerin ist er bei 35° etwas kleiner als bei 25° , so daß Erhöhung der Temperatur von 25° auf 35° die Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure bei $w = 0.03$ auf das 2.45 fache, bei $w = 1.35$ auf das 2.63 fache steigert.

Die Wiederverseifung des gebildeten Esters, die während der Versuchsdauer nur bei den Versuchen mit ursprünglich wasser-

¹ l. c.

haltigem Glyzerin in Betracht kommt, während der Titration jedoch auch bei denen mit ursprünglich wasserfreiem Glyzerin, wird in beiden Fällen berücksichtigt. Trotzdem zeigen die so erhaltenen »Konstanten« in den einzelnen Versuchsreihen einen absteigenden Gang, der meist stärker ist als sich durch die verzögernde Wirkung des während der Veresterung entstandenen Wassers erklären läßt. Es muß daher bei gleich großer Äquivalentkonzentration die Geschwindigkeit der Bildung der Estersäure aus der Malonsäure etwas größer sein als die des Neutralesters aus der ersteren.

Bei rund $\frac{4}{3}$ Molen Wasser und 0.1 Grammäquivalenten Malonsäure im Liter Glyzerin sind im Gleichgewicht unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration bei 25° etwa 96 und bei 35° etwa 95 Äquivalentprocente der Malonsäure verestert gegenüber 93 Äquivalentprozenten in Äthylalkohol.

Diese Untersuchung ist mit Unterstützung durch die »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unseren Dank aus.